

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

628

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

Том 128

СЕНТЯБРЬ — ОКТЯБРЬ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

Digitized by the Internet Archive
in 2023

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. К. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 128, № 1

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

	Стр.
М. М. Вайнберг и И. В. Шрагин. Нелинейные операторы и уравнения Гаммерштейна в пространствах Орлича	9
Г. В. Виразян. О спектральной эквивалентности двух операторов	13
А. Г. Витушкин. Условия на множество, необходимые и достаточные для возможности равномерного приближения аналитическими (или рациональными) функциями всякой непрерывной на этом множестве функции	17
Г. П. Гаврилов. О некоторых условиях полноты в счетнозначной логике	21
А. А. Гончар. Обратные теоремы о наилучших приближениях на замкнутых множествах	25
В. Ерохин. О наилучшем приближении аналитических функций посредством рациональных дробей со свободными полюсами	29
А. А. Иванов. Отношения смежности на топологических пространствах	33
Г. С. Литвинчук. О полноте некоторых систем аналитических функций двух переменных	37
Л. Д. Мешалкин. Один случай изоморфизма схем Бернулли	41
П. Е. Соболевский. О нестационарных уравнениях гидродинамики вязкой жидкости	45
Г. С. Цейтин. Алгоритмические операторы в конструктивных полных сепарабельных метрических пространствах	49

ПРОМЕХАНИКА

Бл. Долапчиев и Бл. Сендов. Симметричное обтекание кругового цилиндра с двумя вихрями за ним. Траектории вихрей и сопротивление цилиндра	53
--	----

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

А. Я. Александров. Некоторые зависимости между решениями плоской и осесимметричной задач теории упругости для бесконечной плиты	57
---	----

АСТРОНОМИЯ

Г. Г. Воробьев. Новые данные о тектитах	61
	3

- Б. М. Головин, Н. Т. Кашукеев и В. М. Фридкин. Роль поля при образовании гетерозаряда фотоэлектрета 63
- Ш. Ш. Раскин и А. В. Сечкарев. Происхождение некоторых различий в спектрах комбинационного рассеяния ацетамида и *n*-фенилендиамин в разных фазовых состояниях 67

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- Ю. Х. Векилов и М. П. Шаскольская. Влияние пластической деформации на внутреннее трение и модуль сдвига в хлористом серебре 71
- М. С. Лурье. Тонкие сегнетоэлектрические пленки $Pb [Ti \cdot Zr \cdot Sn] \cdot O_3$ 73
- М. М. Резниковский и А. И. Лукомская. О связи явлений разрыва и раздира резины 75

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

- Г. Б. Бокий, Л. О. Атовмян и Т. С. Ходашева. О некоторых особенностях кристаллохимии комплексных соединений рутения и осмия 78

ХИМИЯ

- Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова и Н. А. Полежаева. Диэтиловый эфир циклогексанон-2-фосфиновой кислоты 81
- П. П. Будников, С. Г. Тресвятский и В. И. Кушаковский. Изучение фазовых превращений окислов урана в среде воздуха 85
- И. Ф. Луценко и М. Кирилов. Фосфорилированные хлорвинилкетоны. Получение фосфорилированных хлорвинилкетонов из винилацетата и изопропенилацетата 89
- А. А. Меньков, Л. Н. Комиссарова, Ю. П. Симанов и Викт. И. Спицын. О селениде и теллуриде скандия 92
- А. П. Мещеряков. О плотностях и семействах изоалканов 95
- А. П. Руденко и Б. А. Казанский. О гетерогенно-каталитическом течении реакций пиролиза бензола 99
- С. Р. Сергиенко и В. Н. Перченко. О зависимости реакции гидрогенолиза сераорганических соединений от их строения 103
- Б. Я. Тейтельбаум и М. П. Дианов. Спектрофотометрическое исследование пикратов ароматических углеводородов в растворе 106
- А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, А. А. Прохорова и М. В. Курашев. Исследования в области соединений бора. Реакционноспособность триаллилбора 110
- М. М. Шемякин, М. Н. Колосов, Ю. А. Арбузов, Се Юй-юань, Шен Хуай-юй, К. А. Склобовский, М. Г. Карапетян и А. И. Гуревич. Промежуточные стадии синтеза тетрациклинов 113
- С. Н. Ушаков. О некоторых реакциях в цепях сополимеров винилового спирта 117
- Ю. К. Юрьев и Н. В. Макаров. Превращение фуранидина и тетрагидропирана в соответственные кремнийсодержащие гетероциклы; превращение последних в серусодержащие гетероциклы 121

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик. Об особенностях электроокислительных реакций на германиевом аноде 124
- Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников и В. А. Каргин. Влияние высоких давлений на диэлектрические потери полимеров 127
- В. П. Колесов, И. Е. Пауков, С. М. Скуратов и Э. А. Серегин. Стандартные энтропии некоторых лактамов 130

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- П. Ф. Похил и Л. Д. Ромоданова. О поведении динитротолуола в процессе горения пороха 132

ГЕОЛОГИЯ

- В. П. Боронин. Некоторые данные о послыдной зональности плотности в карбонатных породах Татарии и ее значение для поисков структур с помощью гравитационной разведки 136
- Н. Н. Карлов. О составе и стратиграфическом значении романковской фауны млекопитающих 140

Ф. С. Моисеенко. О значении малых гравитационных аномалий для поисков рудометаллических месторождений в Центральном Казахстане	144
А. А. Никонов и Р. М. Лебедева. К истории позднеледниковых ландшафтов материковой части Кольского полуострова	148
М. Г. Равич. Краткие сведения о геологическом строении восточной части гор на Земле Королевы Мод в Восточной Антарктиде	152
МИНЕРАЛОГИЯ	
В. Н. Дубинина и И. А. Корнилович. О взаимозамещениях миметезита и биндгеймита	156
СТРОГРАФИЯ	
А. И. Башлев. О составе и характере глин нижнеакчагыльского подъяруса бассейна нижней Камы	160
ПАЛЕОНТОЛОГИЯ	
Е. Н. Ананова. Морфология ископаемой и рецентной пыльцы гречихи и некоторые данные о ее распространении в прошлом	165
ЦИТОЛОГИЯ	
В. П. Курковский и А. М. Львовский. О явлениях нейронфагии в межпозвоночных узлах кролика при экспериментальной ишемии	169
ГЕНЕТИКА	
Н. П. Дубинин, Б. Н. Сидоров и Н. Н. Соколов. Генетический эффект свободных радикалов	172
Э. А. Жебрак. Фотопериодическая реакция тетраплоидной и диплоидной гречихи	176
ЭКОЛОГИЯ	
Э. П. Битюков. К вопросу о суточных вертикальных миграциях салаки	179
МИКРОБИОЛОГИЯ	
М. И. Гольдин и Н. Г. Вострова. Новый штамм из группы вируса мозаики табака, дающий внутриядерные включения	183
ФИЗИОФИЗИКА	
Л. Л. Разумова, Б. К. Лемажихин, Л. А. Лебедев и В. С. Пенькина. О различиях, наблюдаемых при рентгенографическом изучении кератина, входящего в состав перьев птиц	186
Л. С. Царапкин. Восстановление лучевых повреждений хромосом при различных химических воздействиях	190
БИОХИМИЯ	
Е. Л. Доведова и А. В. Котельникова. Разделение аденилаткиназы и нуклеозидмонофосфаткиназы из водорастворимой фракции печени	194
ЭКОЛОГИЯ	
О. М. Бочарова-Месснер. Функциональное значение отделов пищеварительного аппарата вредной черепашки (<i>Eurygaster integriceps</i> Put.)	198
ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ	
Н. Н. Кочетов. О сходстве структур, выявляющемся при сопоставлении гистогенеза миокарда человека и строения сердца в ряду позвоночных	202
ФИЗИОЛОГИЯ	
Л. П. Латаш. О происхождении медленных колебаний потенциала в ритме дыхания («дыхательных волн») в спинном мозгу	205
А. В. Погосова. Влияние гипотермии на распределение калия в организме	209

Г. М. Игнатьева. Секретия фермента вылупления в експлантатах железы вылупления зародышей осетровых рыб	212
--	-----

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages

M. M. Vainberg and I. V. Shragin. Nonlinear operators and Hammerstein's equations in Orlich spaces	9
G. V. Virabian. Spectral equivalence of two operators	13
A. G. Vitushkin. Necessary and sufficient conditions a set should satisfy in order that any function continuous on it could be approximated uniformly by analytic or rational functions	17
G. P. Gavrilov. Certain conditions for completeness in countable-valued logic	21
A. A. Gonchar. Inverse theorems on best approximations upon closed sets	25
V. Erokhin. On the best approximation of analytic functions by rational fractions with free poles	29
A. A. Ivanov. Contiguity relations on topological spaces	33
G. S. Litvinchuk. On completeness of some systems of analytic functions of two variables	37
L. D. Meshalkin. A case of isomorphism of Bernoulli schemes	41
P. E. Sobolevskii. Non-stationary equations of viscous fluid dynamics	45
G. S. Tseitlin. Algorithmic operators in constructive complete separable metric spaces	49

FLUID MECHANICS

Bl. Dolapchiev and Bl. Sendov. Symmetrical flow about a circular cylinder with two vortices after it. Trajectories of the vortices and resistance of the cylinder	53
---	----

THEORY OF ELASTICITY

A. J. Alexandrov. Some relations between solutions to the two-dimensional and to axially symmetrical problem of the theory of elasticity for an infinite plate	57
--	----

ASTRONOMY

G. G. Vorobiev. New data on tectites	61
--	----

PHYSICS

B. M. Golovin, N. T. Kashukeev and V. M. Fridkin. The role of the field in the formation of the photoelectret heterocharge	63
Sh. Sh. Raskin and A. V. Sechkarev. Origin of some variation in Raman spectra of acetamide and <i>n</i> -phenylenediamine on phase transition	67

TECHNICAL PHYSICS

Iu. Kh. Vekilov and M. P. Shaskol'skaia. Effect of plastic deformation on internal friction and rigidity modulus in silver chloride	71
M. S. Lourié. Thin $\text{Pb}[\text{Ti} \cdot \text{Zr} \cdot \text{Sn}]\text{O}_3$ films with Rochelle salt dielectric properties.	73
M. M. Reznikovskii and A. I. Lukomskaia. Relation between rupture and tear in rubber	75

CRYSTALLOGRAPHY

G. B. Bokii, L. O. Atovmian and T. S. Khodasheva. Some crystallochemical features of complex compounds of ruthenium and osmium	78
--	----

CHEMISTRY

B. A. Arbuzov, V. S. Vinogradova and N. A. Polezhaeva. The diethyl ether of cyclohexanon-2-phosphinic acid	81
P. P. Budnikov, S. G. Tresviatskii and V. I. Kushakovskii. A study of the phase transformations of uranium oxides in the air	85
I. F. Lutsenko and M. Kirilov. Phosphorilated chlorovinylketones. Production of phosphorilated chlorovinylbetones from vinylacetate and isopropenylacetate	89
A. A. Menkov, L. N. Komissarova, Iu. P. Simanov and V. I. Spitzyn. On the selenide and telluride of scandium	92

	<i>Pages</i>
A. P. Meshcheriakov. The density and families of isoalkanes	95
A. P. Rudenko and B. A. Kazanskij. Heterogeneous-catalytic course of benzene pyrolysis reactions	99
S. R. Sergienko and V. N. Perchenko. The hydrogenolysis of organosulphur compounds as dependent on their structure	103
B. J. Teitel'baum and M. P. Dianov. Spectrophotometric investigation of picrates of aromatic hydrocarbons in solution	106
A. V. Topchiev, J. M. Paushkin, A. A. Prokhorova and M. V. Kurashev. Enquiry into boron compounds. Reactivity of triallyl boron	110
M. M. Shemyakin, M. N. Kolosov, Yu. A. Arbuzov, Hsieh Yu-Yuan, Shen Huai-yu, K. A. Sklobovski, M. G. Karapetyan and A. I. Gurevich. Intermediate stages in the synthesis of tetracyclines	113
S. N. Ushakov. Some reactions in the chains of vinyl alcohol copolymers . .	117
Iu. K. Iuriev and N. V. Makarov. Conversion of furanidine and tetrahydropyran into the respective silicon-containing heterocycles; conversion of the latter into sulphur-containing heterocycles	221

PHYSICAL CHEMISTRY

E. A. Efimov and I. G. Erusalimchik. Features of electrolytic oxidation reactions on a germanium anode	124
L. A. Igonin, Iu. V. Ovchinnikov and V. A. Kargin. The effect of high pressures on the dielectric losses of polymeres	127
V. P. Kolesov, I. E. Paukov, S. M. Skuratov and E. A. Seregin. Standard entropies of certain lactams	130

CHEMICAL TECHNOLOGY

P. F. Pokhil and L. D. Romodanova. Behaviour of dinitrotoluene in the burning of powder	133
---	-----

GEOLOGY

V. P. Boronin. Certain data on the bedding zonality of density in carbonate rocks of Tataria, and its relation to structure prospecting with the aid of gravimetric reconnoitring	136
N. N. Carlov. On the composition and stratigraphic role of the romankov mammalian fauna	140
F. S. Moiseenko. On the role of small gravitational anomalies in the prospecting for rare metal deposits in Central Kazakhstan	144
A. A. Nikonov and R. M. Lebedeva. A contribution to the history of late-glacial landscapes in the continental part of the Kola peninsula	148
M. G. Ravich. A short information on the geologic structure of the eastern part of mountains at Queen Maud's Land, East Antarctica	152

MINERALOGY

V. N. Dubinina and I. A. Kornilovich. On mutual substitutions between mimitesite and bindheimite	156
--	-----

PETROGRAPHY

A. I. Bashlev. On the composition and nature of the clays of the Nizhneakchaghy subseries of the Lower Kama basin	160
---	-----

PALAEONTOLOGY

E. N. Ananova. The morphology of fossil and recent buckwheat pollen, and certain paleobotanic data concerning its distribution in the past	165
--	-----

ZOOLOGY

V. P. Kurkovskii and A. M. L'vovskii. On the phenomenon of neuronophagia in intervertebral ganglia of rabbits, observed in the course of experimental ischemia	169
--	-----

GENETICS

Pages

- N. P. Dubinin, B. N. Sidorov and N. N. Sokolov. Genetical effect of free radicals 172
E. A. Zhebrak. The photoperiodic reaction in tetraploid and diploid buckwheat 176

ECOLOGY

- E. P. Bitiukov. A contribution to the problem of vertical migrations of *Clupea harengus membras* L. 179

MICROBIOLOGY

- M. I. Gol'din and N. G. Vostrova. A new strain from the group of tobacco mosaic virus, producing intranuclear inclusions 183

BIOPHYSICS

- L. L. Razumova, B. K. Lemazhikhin, L. A. Lebedev and V. S. Penkina. Some differences observed in the x-ray study of keratin from feathers . . . 186
L. S. Zarapkin. The restoration of ray damages of chromosomes, induced by various chemical agencies 190

BIOCHEMISTRY

- E. L. Dovedova and A. V. Kotel'nikova. Separation of adenylyatekinase and nucleosidemonophosphatekinase from the water-soluble fraction of the liver 194

ZOOLOGY

- O. M. Bocharova-Messner. The functional role of the different parts of alimentary canal in *Eurygaster integriceps* Put. 198

EVOLUTIONAL MORPHOLOGY

- N. N. Kochetov. On the likeness of structures, revealed by a comparison of myocardium histogenesis in man and the structure of heart in a series of vertebrates 202

PHYSIOLOGY

- L. P. Latash. On the origin of slow potential fluctuations in the respiration rhythm («respiratory» waves) in the spinal cord 205
A. V. Pogosova. The effect of hypothermy on the distribution of potassium in the organism 209

EMBRYOLOGY

- G. M. Ignatieva. On the hatching enzyme in explants of the hatching gland of *Acipenseridae* embryos 212

М. М. ВАЙНБЕРГ и И. В. ШРАГИН

НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПЕРАТОРЫ И УРАВНЕНИЯ ГАММЕРШТЕЙНА В ПРОСТРАНСТВАХ ОРЛИЧА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 12 V 1959)

1. В настоящей работе устанавливаются новые теоремы существования и единственности решения нелинейного уравнения

$$u(x) = \int_B K(x, y) g(u(y), y) dy \equiv Gu, \quad (1)$$

а также теоремы существования собственных функций оператора Гаммерштейна G в пространствах Орлича.

Основное отличие от ранее известных теорем заключается в том, что здесь не предполагается полная непрерывность линейного интегрального оператора A

$$Av = \int_B K(x, y) v(y) dy. \quad (2)$$

Приведем некоторые факты из теории пространств Орлича ⁽²⁻⁴⁾, которые мы рассматриваем в более общей трактовке, принадлежащей Занену ^(5, 6) (см. также ⁽¹⁰⁾). Пусть неотрицательная функция $\varphi(\xi)$, $0 \leq \xi < \infty$, которая может принимать и бесконечные значения, не убывает и не обращается тождественно ни в нуль, ни в бесконечность, причем $\varphi(\xi + 0) = \varphi(\xi)$ при любом ξ . Положим $\phi(\eta) = 0$, если $0 \leq \eta < \varphi(0)$ и $\phi(\eta) = \sup \{\xi : \varphi(\xi) \leq \eta\}$, если $\eta \geq \varphi(0)$. Функция $\phi(\eta)$ («обратная» к $\varphi(\xi)$) обладает теми же, отмеченными выше, свойствами, что и $\varphi(\xi)$. Функции

$$M(u) = \int_0^u \varphi(\xi) d\xi \text{ и } N(v) = \int_0^v \phi(\eta) d\eta$$

называются взаимно-дополнительными функциями Юнга. Пространство Орлича $L^M(B) = L^M$ состоит из всех измеримых на B функций $u(x)$, для которых

$$\int_B M[k|u(x)|] dx < \infty \quad (3)$$

при каком-либо $k > 0$, своем для каждой $u(x) \in L^M$. Здесь B — множество конечномерного евклидова пространства положительной (конечной или бесконечной) лебеговой меры. Функции $u(x)$, для которых (3) выполняется при любом $k > 0$, образуют подпространство L_M^f пространства L^M , причем $L_M^f = L^M$ тогда и только тогда, когда $M(u)$ конечна при всех u и удовлетворяет Δ_2 -условию, т. е. $M(2u) \leq CM(u)$ при $u \geq u_0 \geq 0$, где $C = \text{const}$ и $u_0 = 0$, если $\text{mes } B = \infty$. Отметим еще, что если $M(u)$

конечна при всех u , то с точностью до эквивалентной топологии $(L_M^f)^* = L^N$.

2. Мы будем предполагать, что $M(u)$ конечна при всех u , $N(v)$ удовлетворяет Δ_2 -условию и $L^M \subset L^2$. Тогда $L_M^f \subset L^M \subset L^2 \subset L^N = L_N^f$, причем L^M плотно в L^2 , а L^2 плотно в L^N . Мы также будем всюду предполагать, что оператор A , заданный равенством (2), действует (а следовательно, и ограничен (⁸)) из L^N в L_M^f . Отсюда следует (⁷), что если сужение A_0 оператора A в пространстве L^2 является самосопряженным положительным оператором, то положительный корень квадратный $A_0^{1/2}$ из A_0 ограничен из L^2 в L^M , имеет непрерывное продолжение $A^{1/2}$ из L^N в L^2 и $A = A_0^{1/2} A^{1/2}$. При этом для всяких $v \in L^2$ и $w \in L^N$ билинейный функционал $\langle w, A_0^{1/2} v \rangle = (A^{1/2} w, v)$, где $(A^{1/2} w, v)$ — скалярное произведение в L^2 .

В случае, когда A_0 квазиотрицателен (¹), можно показать (ср. (⁷)), что $A = A_0^{1/2} |A|^{1/2} = |A_0|^{1/2} A^{1/2}$, где $A_0^{1/2}$ — главный корень квадратный (¹) из A_0 ; $|A_0|^{1/2}$ — положительный корень квадратный из $|A_0|$ ($A_0^{1/2}$ и $|A_0|^{1/2}$ — ограниченные операторы из L^2 в L^M); $A^{1/2}$ и $|A|^{1/2}$ — продолжения операторов $A_0^{1/2}$ и, соответственно, $|A_0|^{1/2}$, ограниченные из L^N в L^2 .

Всюду в дальнейшем мы будем предполагать, что вещественная функция $g(u, x)$, $u \in (-\infty, \infty)$, $x \in B$, непрерывная по u почти при каждом x и измеримая по x при каждом u , порождает оператор Немыцкого $hu = g(u(x), x)$, действующий из L_M^f в L^N (необходимое и достаточное условие, которому функция $g(u, x)$ должна при этом удовлетворять, установлено нами в (⁹)). Тогда потенциал оператора h имеет вид (⁹)

$$f(z) = \int_B dy \int_0^{z(y)} g(v, y) dv, \quad z(y) \in L_M^f.$$

3. Теорема 1. Пусть A_0 — самосопряженный положительный оператор, а функция $g(u, x)$ невозрастающая по u почти при каждом фиксированном $x \in B$, причем

$$2 \int_0^u g(v, x) dv \leq au^2 + b(x)|u|^\alpha + c(x),$$

где $0 \leq a \|A_0\| < 1$, $0 < \alpha < 2$, $0 \leq b(x) \in L^\gamma$, $\gamma = 2(2 - \alpha)^{-1}$, $0 \leq c(x) \in L$. Тогда уравнение (1) имеет в L_M^f единственное решение $u_0(x)$, представимое в виде $u_0 = A_0^{1/2} v_0$, где $v_0 \in H = \overline{A^{1/2}(L^N)}$.

Для доказательства рассматривается в H функционал

$$\varphi(v) = (v, v) - 2f(A_0^{1/2} v),$$

который слабо полунепрерывен снизу (⁹), и используется вариационный метод (¹). Единственность решения следует из невозрастания по u функции $g(u, x)$.

Примером функции $g(u, x)$, удовлетворяющей условиям теоремы 1, может служить $g(u, x) = -e^u$, когда $\text{mes } B < \infty$ и $M(u) = e^u - 1$.

4. Здесь мы будем предполагать, что оператор A_0 квазиотрицателен. В этом случае вариационный метод также приводит к различным теоремам о существовании и единственности решения уравнения (1). Сформулируем два таких предложения, в которых m обозначает наименьшее положительное собственное значение оператора A_0 .

Теорема 2. Если функция $g(u, x)$ является неубывающей по u почти при каждом фиксированном $x \in B$, причем

$$\int_0^u g(v, x) dv \geq \frac{1}{m} u^2 + b(x) |u|^\alpha + c(x),$$

где $0 < \alpha < 2$, $0 \geq b(x) \in L^\gamma$, $\gamma = 2(2 - \alpha)^{-1}$, $0 \geq c(x) \in L$, то уравнение (1) имеет решение, принадлежащее пространству L_M^f .

Теорема 3. Если почти при каждом $x \in B$

$$[g(u + v, x) - g(u, x)] v \geq \frac{2}{m} v^2, \quad (4)$$

где произвольные $u, v \in (-\infty, \infty)$, то уравнение (1) имеет в L_M^f единственное решение $u_0(x)$, представимое в виде $u_0 = A_0^{1/2} v_0$ или $u_0 = |A_0|^{1/2} \tilde{v}_0$, где $v_0, \tilde{v}_0 \in H = \overline{A^{1/2}(L^N)}$.

При доказательстве теорем 2 и 3 мы рассматриваем функционал

$$\phi(v) = 2f(Tv) - ((v))^2,$$

где $((v))^2 = \|P_1 v\|^2 - \|P_2 v\|^2$ (см. (1), стр. 116), а за T можно взять либо $A_0^{1/2}$, либо $|A_0|^{1/2}$.

Очевидно, если $g'_u(u, x) \geq 2/m$ почти при каждом $x \in B$ и любом u , то условие (4) выполняется. Отметим еще, что утверждение теоремы 3 сохраняется при замене неравенства (4) подобным интегральным неравенством

$$\int_B [g(u(x) + v(x), x) - g(u(x), x)] v(x) dx \geq \frac{2}{m} \int_B v^2(x) dx, \quad u, v \in L_M^f.$$

Отметим также, что для существования решения уравнения (1) достаточно, чтобы (4) выполнялось при $u = 0$.

5. Теоремы, установленные в пунктах 3 и 4, по своей формулировке близки к следующему предположению, которое доказывается с помощью второго принципа Шаудера (11), использующего слабую топологию в сепарабельном банаховом пространстве.

Теорема 4. Если почти при каждом $x \in B$ ядро (как функция от y) $K(x, y) \in L_M^f$, то при достаточно малом $|\lambda|$ уравнение $u = \lambda \Gamma u$ имеет решение $u_0 \in L_M^f$.

Отметим, что утверждение данной теоремы сохраняется при более слабых ограничениях. Именно, здесь можно не требовать, чтобы $L^M \subset L^2$. Далее, достаточно предположить, что h действует из L_M^f в L^{M_1} , а оператор A из L^{M_1} в L_M^f , где $M_1(u)$ — функция Юнга такая, что дополнительная к ней функция $N_1(v)$ конечна при всех v .

6. Те же соображения, что и в предыдущих пунктах, приводят к различным теоремам о собственных функциях оператора Γ в пространствах Орлича. Приведем два таких предложения (ср. (12)). При этом мы будем предполагать, что A_0 квазиотрицателен.

Теорема 5. Пусть функция $g(u, x)$ почти при каждом фиксированном $x \in B$ не убывает по u и обращается в нуль лишь при $u = 0$. Тогда найдется такое $r > 0$, что, каков бы ни был гиперболоид $((v)) = c \leq r$, порожденный (1) оператором A_0 , существуют две собственные функции оператора Γ , принадлежащие пространству L_M^f и представимые в виде $u_c^{(1)} = A_0^{1/2} v_c^{(1)}$, $u_c^{(2)} = |A_0|^{1/2} v_c^{(2)}$, где $((v_c^{(1)})) = ((v_c^{(2)})) = c$. Эти собственные функции соответственно отвечают положительным собственным значениям $\mu_c^{(i)} = c^{-2} \langle h u_c^{(i)}, u_c^{(i)} \rangle$ ($i = 1, 2$). Среди собственных функций $u_c^{(1)}$ и $u_c^{(2)}$

имеется континуум таких, нормы которых в L_M^1 (или L^2) меньше произвольного положительного числа.

Для доказательства рассматриваются в пространстве $\overline{A^{1/2}(L^N)} \ominus \ominus [H_0 \cap \overline{A^{1/2}(L^N)}]$, где H_0 — пространство нулей оператора A_0 , слабо полунепрерывные функционалы $\tilde{\varphi}(u) = f(A_0^{1/2}u)$ и $\tilde{\psi}(u) = f(|A_0|^{1/2}u)$, градиенты которых непрерывны в силу непрерывности оператора h ⁽⁹⁾, и используется теорема 13.6 из (1).

Теорема 6. Пусть выполнены условия теоремы 5 и следующее дополнительное условие:

$$\lim_{\|u\|_2 \rightarrow \infty} f(u) = +\infty. \quad (5)$$

Тогда, каков бы ни был гиперboloид $((v)) = c$, порожденный оператором A_0 , существуют две собственные функции оператора Γ , принадлежащие пространству L_M^1 и представимые в виде $u_c^{(1)} = A_0^{1/2}v_c^{(1)}$, $u_c^{(2)} = |A_0|^{1/2}v_c^{(2)}$, где $((v_c^{(1)})) = ((v_c^{(2)})) = c$. Эти собственные функции соответственно отвечают положительным собственным значениям $\mu_c^{(i)} = c^{-2} \langle hu_c^{(i)}, u_c^{(i)} \rangle$, $i = 1, 2$. Среди собственных функций $u_c^{(1)}$ (и $u_c^{(2)}$) имеется континуум таких, нормы которых в L^M и L^2 больше произвольного числа, и континуум таких, нормы которых в тех же пространствах меньше произвольного положительного числа.

Московский областной педагогический институт
им. Н. К. Крупской

Поступило
11 V 1959

Костромской государственный педагогический институт
им. Н. А. Некрасова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Вайнберг, Вариационные методы исследования нелинейных операторов, 1956. ² W. Orlicz, Bull. Intern. Acad. Polon., ser. A, Cracovie, № 8—9 (1932); № 3—4 (1936). ³ А. Зигмунд, Тригонометрические ряды, 1939. ⁴ М. А. Красносельский, Я. Б. Рутцкий, Выпуклые функции и пространства Орлича, 1958. ⁵ А. С. Заанен, Linear Analysis, Amsterdam—N. Y., 1953. ⁶ W. A. J. Luxemburg, Banach Function Spaces, Thesis Delft Techn. Univ. Assen, 1955. ⁷ М. М. Вайнберг, Я. Л. Энгельсон, ДАН, 122, № 5, 755 (1958). ⁸ И. В. Шрагин, Научн. докл. Высш. школы, Физ.-матем. науки, № 3 (1958). ⁹ М. М. Вайнберг, И. В. Шрагин, ДАН, 120, № 5, 941 (1958). ¹⁰ И. В. Шрагин, ДАН, 117, № 1 (1957). ¹¹ J. Schauder, Stud. Math., 2, 171 (1930). ¹² М. М. Вайнберг, Уч. зап. Моск. обл. пед. инст. им. Н. К. Крупской, 77 (1959).

Г. В. ВИРАБЯН

О СПЕКТРАЛЬНОЙ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ДВУХ ОПЕРАТОРОВ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 14 V 1959)

Уравнения малых колебаний вращающейся жидкости рассматривались рядом авторов. С. Л. Соболевым ⁽¹⁾ установлено, что система этих уравнений при помощи введения соответствующего потенциала сводится к одному уравнению четвертого порядка $\frac{\partial^2 \Delta \Phi}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0$, или, в операторной форме: $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = -B\Phi$ ($B \equiv \Delta^{-1} \cdot \frac{\partial^2}{\partial z^2}$).

Представляет интерес вопрос о спектральных свойствах оператора B четвертого порядка и оператора C , выражающего производную от скоростей колеблющейся вращающейся жидкости. В настоящей заметке мы устанавливаем в некотором смысле спектральную эквивалентность этих двух операторов.

Пусть H_A — гильбертово пространство со скалярным произведением

$$(v, w)_A = \iiint_{\Omega} (v_x \bar{w}_x + v_y \bar{w}_y + v_z \bar{w}_z) d\Omega$$

комплексных соленоидальных (обобщенная дивергенция равняется нулю) векторов, компоненты которых интегрируемы с квадратом модуля в рассматриваемой трехмерной области Ω с граничной поверхностью Γ . Рассмотрим в плотном в H_A линейном многообразии D_A оператор A , заданный по формуле

$$Av = w, \quad v \in D_A;$$

$$\begin{aligned} w_x &= v_x + \frac{\partial P_0}{\partial y} + i \frac{\partial P_1}{\partial x}, & w_y &= v_y - \frac{\partial P_0}{\partial x} + i \frac{\partial P_1}{\partial y}, & w_z &= i \frac{\partial P_1}{\partial z}; \\ \Delta P_0 &= \frac{\partial v_y}{\partial x} - \frac{\partial v_x}{\partial y}, & \Delta P_1 &= i \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} \right), & P_0|_{\Gamma} &= 0, & P_1|_{\Gamma} &= 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Рассматриваемый оператор есть квадрат оператора C .

Пусть H_B — гильбертово пространство, которое получается путем замыкания линейного многообразия бесконечно дифференцируемых финитных функций в той же области Ω в смысле скалярного произведения

$$(u, v)_B = \iiint_{\Omega} \left[\frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial \bar{v}}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial \bar{v}}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial z} \frac{\partial \bar{v}}{\partial z} \right] d\Omega.$$

Рассмотрим оператор $B \equiv \Delta^{-1} \cdot \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ в плотном в H_B линейном многообразии D_B гладких финитных функций, где Δ^{-1} есть оператор, обратный к трехмерному оператору Лапласа, при нулевых краевых условиях. В двумерном случае спектральная эквивалентность операторов A и B ранее была установлена Р. А. Александряном ⁽²⁾.

Справедлива следующая теорема, которую приводим без доказательства.

Теорема 1. *Оператор A с областью определения D_A и оператор B с областью определения D_B являются симметрическими, ограниченными и положительно-определенными операторами соответственно в гильбертовых пространствах H_A и H_B .*

Самосопряженные расширения операторов A и B в гильбертовых пространствах H_A и H_B обозначим соответственно теми же буквами A и B .

Теорема 2. *При любой области Ω числа $\mu_0 = 0$, $\mu_0 = 1$ являются собственными значениями бесконечной кратности для оператора A в H_A и не являются собственными значениями ни при какой области Ω для оператора B в H_B .*

Доказательство. Непосредственной проверкой можно убедиться в том, что при любой области Ω собственное пространство H_A^0 , соответствующее собственному значению $\mu_0 = 0$ оператора A , есть замыкание линейного многообразия векторов из H_A вида $\{(0, 0, C(x, y))\}$, а собственное подпространство H_A^1 , соответствующее собственному значению $\mu_1 = 1$ оператора A , есть замыкание линейного многообразия векторов из H_A вида $\{(a(x, y, z), b(x, y, z), 0)\}$, где функции $a(x, y, z)$ и $b(x, y, z)$ при любом фиксированном z удовлетворяют условию Коши — Римана. Поскольку эти многообразия бесконечномерны, то первая часть теоремы доказана. Справедливость второй части теоремы очевидна.

Ортогональное дополнение пространства H_A относительно суммы собственных подпространств H_A^0 и H_A^1 обозначим через

$$H_A^* = H_A \ominus \{H_A^0 \oplus H_A^1\}. \quad (*)$$

Основная теорема (о спектральной эквивалентности двух операторов). *1°. Множество точек спектра оператора A в H_A и оператора B в H_B совпадают: $S(A) = S(B)$.*

2°. Собственные значения оператора A в H_A^ и оператора B во всем пространстве H_B совпадают вместе с их кратностями.*

3°. В случае непрерывного спектра через полную систему собственных дифференциалов оператора A в H_A^ можно построить полную систему собственных дифференциалов для оператора B в H_B и наоборот.*

Доказательство. 1°. Пусть $\mu_0 \in S(A)$; тогда, как известно, существует такая последовательность $\{v_n\}$ векторов из H_A , что $\|(A - \mu_0 E) v_n\|_A \rightarrow 0$ и $\|v_n\|_A = 1$ для всех n .

Тогда последовательность функций $\{P_1^{(n)}(x, y, z)\}$, которая определяется из краевой задачи

$$\Delta P_1^{(n)} = -i \frac{\partial v_z^{(n)}}{\partial z}, \quad P_1^{(n)}|_{\Gamma} = 0 \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (2)$$

входит в H_B и $\|(B - \mu_0 E) P_1^{(n)}\|_B \rightarrow 0$, в то время как $\|\bar{P}_1^{(n)}\|_B$ не стремится к нулю при $n \rightarrow \infty$. Это значит, что $S(A) \subset S(B)$. Аналогично можно доказать, что $S(A) \supset S(B)$, и этим завершить доказательство первой части теоремы.

2°. Переходим к доказательству второй части теоремы. Пусть $\mu_0 \in S(A)$ есть собственное значение оператора A с гладкой собственной функцией $v_0 \in H_A^*$, т. е.

$$A v_0 - \mu_0 v_0 = 0. \quad (3)$$

Тогда решение $P_1^0(x, y, z)$ краевой задачи

$$\Delta P_1^0 = -i \frac{\partial v_z^0}{\partial z}, \quad P_1^0|_{\Gamma} = 0 \quad (4)$$

будет собственной функцией оператора B , т. е.

$$BP_1^0 - \mu_0 P_1^0 = 0, \quad (5)$$

и, значит, $\mu_0 \in S(B)$ является собственным значением также и для оператора B в H_B . Обратно, если $\mu_0 \in S(B)$ есть собственное значение с гладкой собственной функцией $u_0(x, y, z) \in H_B$, то, как нетрудно убедиться, вектор $\mathbf{v}_0 \{v_x^0, v_y^0, v_z^0\}$ с компонентами

$$v_x^0 = \frac{\partial u_0}{\partial x}, \quad v_y^0 = \frac{\partial u_0}{\partial y}, \quad v_z^0 = \frac{\mu_0 - 1}{\mu_0} \frac{\partial u_0}{\partial z} \quad (6)$$

входит в H_A и является собственным вектором для оператора A с собственным значением $\mu_0 \in S(A)$.

Несложными рассуждениями можно избавиться от предположения гладкости собственных функций и показать, что кратности собственных значений для обоих операторов совпадают.

3°. Наметим схему доказательства третьей части теоремы. Пусть $\mathbf{v}(\lambda) \in H_B$ есть собственный дифференциал для оператора B в H_B ; это значит, что

$$Bu_\Delta(\lambda) = \int_\Delta \lambda du(\lambda)$$

для всех интервалов $\Delta \equiv (\lambda_1, \lambda_2)$. Тогда вектор $\mathbf{v}(\lambda) \in H_A^*$ с компонентами

$$\begin{aligned} v_x(\lambda) &= \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\lambda \mu du(\mu), & v_y(\lambda) &= \frac{\partial}{\partial y} \int_0^\lambda \mu du(\mu), \\ v_z(\lambda) &= \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \int_0^\lambda \mu du(\mu) - u(\lambda) \right\} \end{aligned} \quad (7)$$

является собственным дифференциалом для оператора A в H_A^* .

Обратно, если $\mathbf{v}(\lambda) \in H_A^*$ есть собственный дифференциал для оператора A в H_A^* , то решение $u(\lambda) \in H_B$ краевой задачи

$$\Delta u(\lambda) = -i \frac{\partial v_z(\lambda)}{\partial z}, \quad u(\lambda)|_\Gamma = 0 \quad (8)$$

будет собственным дифференциалом для оператора B в H_B .

Остается показать, что, зная все собственные дифференциалы оператора A в H_A^* , указанным путем можно построить все собственные дифференциалы для оператора B в H_B и наоборот. Для этого достаточно доказать, что дифференциальные подпространства $\{u(\lambda)\} \subset H_B$ и $\{B(B-E)u(\lambda)\} \subset H_B$, порожденные соответственно дифференциальными решениями $u(\lambda)$, $(B^2 - B)u(\lambda)$, совпадают.

В самом деле, очевидно, что

$$\overline{\{(B^2 - B)u(\lambda)\}} \subset \overline{\{u(\lambda)\}}. \quad (9)$$

С другой стороны, из

$$(B(B-E)u(\lambda), v)_B = 0, \quad v \in \overline{\{u(\lambda)\}} \quad (10)$$

следует

$$(u(\lambda), B(B-E)v)_B = 0, \quad (11)$$

и, следовательно,

$$B(B - E)v = 0, \quad (12)$$

а поскольку числа 0 и 1 ни при какой области Ω не являются собственными значениями для оператора B , то $v \equiv 0$, и, следовательно,

$$\overline{\{u(\lambda)\}} \equiv \overline{\{B(B - E)u(\lambda)\}}. \quad (13)$$

Обратно, если $\{u_n(\lambda)\}$ есть полная система собственных дифференциалов для оператора B , то пользуясь (*) можно доказать, что совместная система векторов

$$\begin{aligned} v_n(\lambda) = \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\lambda \mu du_n(\mu), \quad \frac{\partial}{\partial y} \int_0^\lambda \mu du_n(\mu), \quad \frac{\partial}{\partial z} \left(\int_0^\lambda \mu du_n(\mu) - u_n(\lambda) \right) \right\}, \\ w_n(\lambda) = \left\{ -\frac{\partial}{\partial y} \int_0^\lambda \mu du_n(\mu), \quad \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\lambda \mu du_n(\mu), \quad 0 \right\} \end{aligned} \quad (14)$$

является полной системой собственных дифференциалов для оператора A в H_A^* . Этим доказательство теоремы о полной спектральной эквивалентности двух операторов A и B завершается.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. А. С о б о л е в, Изв. АН СССР, сер. матем., 18, № 1 (1954) ² Р. А. А л е к с а н д р я н, Изв. АН АрмССР, сер. матем., 10, № 1 (1957).

А. Г. ВИТУШКИН

**УСЛОВИЯ НА МНОЖЕСТВО, НЕОБХОДИМЫЕ И ДОСТАТОЧНЫЕ
ДЛЯ ВОЗМОЖНОСТИ РАВНОМЕРНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ
АНАЛИТИЧЕСКИМИ (ИЛИ РАЦИОНАЛЬНЫМИ) ФУНКЦИЯМИ
ВСЯКОЙ НЕПРЕРЫВНОЙ НА ЭТОМ МНОЖЕСТВЕ ФУНКЦИИ**

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 14 V 1959)

В 1934 г. М. А. Лаврентьев сформулировал условия на континуум, необходимые и достаточные для возможности равномерного приближения многочленами всякой непрерывной на этом континууме функции; этими условиями оказались связность дополнения к континууму и отсутствие континуума внутренних точек. Несколько лет спустя М. В. Келдыш показал, что для возможности равномерного приближения многочленами комплексной функции на некоторой односвязной, замкнутой, ограниченной области необходимо и достаточно, чтобы эта функция была непрерывной и аналитической во всякой внутренней точке области. С. Н. Мергеляну удалось обобщить эту теорему на случай приближения рациональными функциями непрерывных функций на конечносвязных замкнутых областях. Мергеляном были также описаны некоторые классы множеств, на которых все непрерывные функции с любой точностью приближаются рациональными, и, с другой стороны, были изучены некоторые классы множеств, для которых оказываются не совпадающими пространства всех непрерывных функций и замыкания класса всех рациональных функций⁽¹⁾.

В настоящей заметке формулируются условия на множество, необходимые и достаточные для того, чтобы всякая непрерывная на этом множестве функция могла быть с любой точностью равномерно приближена рациональными функциями. Как мы увидим ниже, эти условия по существу сводятся к тому, чтобы всякая порция дополнения к множеству была достаточно интенсивной. Точнее, аналитическая емкость пересечения дополнения с произвольной областью должна быть равна аналитической емкости этой области.

Обозначения: τ — плоскость комплексного переменного $z = x + iy$; e — произвольное ограниченное подмножество из τ ; Se — дополнение к множеству e до всей плоскости τ ; $\gamma(e)$ — аналитическая емкость множества e ; σ_z^r — замкнутый круг из τ ; радиуса r с центром в точке z ; ρ, φ — соответственно, радиус-вектор и аргумент произвольного числа z ; C_i ($i = 1, 2, \dots$) — абсолютные константы.

Теорема 1. Для того чтобы всякую равномерно непрерывную на множестве e комплексную функцию $f(z)$ можно было с любой наперед заданной точностью приблизить (на множестве e) функцией, аналитической в некоторой окрестности множества e , необходимо и достаточно, чтобы для всякого круга σ_z^r выполнялось равенство

$$\gamma(Se \cap \sigma_z^r) = r = \gamma(\sigma_z^r).$$

Доказательство. Достаточность сформулированных условий получена в работе⁽²⁾.

Докажем необходимость этих условий. Пусть множество таково что всякая равномерно непрерывная на e функция с любой точностью может быть приближена аналитической функцией. Фиксируем круг σ_z^r и некоторое достаточно малое $\varepsilon > 0$ (для определенности будем предполагать, что центром круга σ_z^r является точка $z = 0$).

По предположению, существует аналитическая в некоторой окрестности g_δ множества e функция $f^*(z) = u^*(z) + iv^*(z)$, которая на множестве e равномерно приближает функцию $f_0(z) = u_0(z) + iv_0(z) = \frac{\rho e^{-i\varphi}}{r} = \frac{\rho}{r} \cos \varphi - i \frac{\rho}{r} \sin \varphi$ с точностью до $\delta > 0$ (значение δ будет фиксировано ниже).

Обозначим через $f(z) = u(z) + iv(z)$ функцию, определенную на открытом множестве $g = g_\delta + C\sigma_0^r$ следующим образом:

$$\text{при } |z| > r \quad f(z) = \frac{r}{z} = \frac{r}{\rho} \cos \varphi - i \frac{r}{\rho} \sin \varphi,$$

$$\text{при } |z| \leq r \quad f(z) = f^* + [f_0(z) - f^*(z)] \left(\frac{\rho}{r} \right)^n$$

(n — достаточно большая положительная константа, значение которой будет фиксировано ниже).

Отметим, что действительная и мнимая части этой функции

$$u(z) = u^*(z) + [u_0(z) - u^*(z)] \left(\frac{\rho}{r} \right)^n,$$

$$v(z) = v^*(z) + [v_0(z) - v^*(z)] \left(\frac{\rho}{r} \right)^n$$

непрерывны в области g и непрерывно дифференцируемы во всякой точке z , если только $z \neq 0$ и $|z| \neq r$. Поэтому из формул Коши и Грина получаем

$$f(z) = \varphi(z) + C_1 \int_g \frac{\psi(\xi)}{\xi - z} d\xi d\eta,$$

где

$$\psi(\xi) = \frac{\partial u(\xi)}{\partial \xi} - \frac{\partial v(\xi)}{\partial \eta} - i \left[\frac{\partial u(\xi)}{\partial \eta} + \frac{\partial v(\xi)}{\partial \xi} \right],$$

а $\varphi(z)$ — некоторая функция, аналитическая на множестве g . Покажем, что при достаточно большом n и достаточно малом δ имеют место два неравенства:

$$|\varphi(z)| \leq 1 + \varepsilon, \quad \lim_{z \rightarrow \infty} z\varphi(z) \geq r - \varepsilon.$$

Так как при $|\xi| > r$ $\psi(\xi) = 0$, то

$$f(z) = \varphi(z) + C_1 \int_{g_r} \frac{\psi(\xi)}{\xi - z} d\xi d\eta,$$

где $g_r = g \cap \sigma_0^r$. Поскольку $\frac{\partial u^*(\xi)}{\partial \xi} - \frac{\partial v^*(\xi)}{\partial \eta} = 0$, то

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial u(\xi)}{\partial \xi} - \frac{\partial v(\xi)}{\partial \eta} \right| &= \left| \frac{\partial u^*(\xi)}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ [u_0(\xi) - u^*(\xi)] \left(\frac{\rho}{r} \right)^n \right\} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\partial v^*(\xi)}{\partial \eta} - \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ [v_0(\xi) - v^*(\xi)] \left(\frac{\rho}{r} \right)^n \right\} \right| = \\ &= \left| \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ [u_0(\xi) - u^*(\xi)] \left(\frac{\rho}{r} \right)^n \right\} - \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ [v_0(\xi) - v^*(\xi)] \left(\frac{\rho}{r} \right)^n \right\} \right| = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left| \left(\frac{p}{r} \right)^n \frac{\partial}{\partial \xi} [u_0(\zeta) - u^*(\zeta)] + \frac{n}{r} \left(\frac{p}{r} \right)^{n-1} \frac{\partial p}{\partial \xi} [u_0(\zeta) - u^*(\zeta)] - \right. \\
&\quad \left. - \left(\frac{p}{r} \right)^n \frac{\partial}{\partial \eta} [v_0(\zeta) - v^*(\zeta)] - \frac{n}{r} \left(\frac{p}{r} \right)^{n-1} \frac{\partial p}{\partial \eta} [v_0(\zeta) - v^*(\zeta)] \right| \leq \\
&\leq \left| \left(\frac{p}{r} \right)^n \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} [u_0(\zeta) - u^*(\zeta)] - \frac{\partial}{\partial \eta} [v_0(\zeta) - v^*(\zeta)] \right\} + \frac{2n\delta}{r} \right| = \\
&= \left| \left(\frac{p}{r} \right)^n \left[\frac{\partial u_0(\zeta)}{\partial \xi} - \frac{\partial v_0(\zeta)}{\partial \eta} \right] + \frac{2n\delta}{r} \right| \leq \frac{4}{r} \left(\frac{p}{r} \right)^n + \frac{2n\delta}{r}.
\end{aligned}$$

Аналогично

$$\left| \frac{\partial u(\zeta)}{\partial \eta} + \frac{\partial v(\zeta)}{\partial \xi} \right| \leq \frac{4}{r} \left(\frac{p}{r} \right)^n + \frac{2n\delta}{r}.$$

Следовательно,

$$|\phi(\zeta)| \leq \frac{8}{r} \left[\left(\frac{p}{r} \right)^n + n\delta \right].$$

Поэтому для всякого $\varepsilon_r > 0$ можно фиксировать n и δ такими, чтобы выполнялись неравенства:

$$\text{при } |\zeta| \leq r - \varepsilon_r \quad |\phi(\zeta)| \leq \varepsilon_r,$$

$$\text{при } r - |\zeta| \leq \varepsilon_r \quad |\phi(\zeta)| \leq \frac{16}{r}.$$

Тогда

$$|\varphi(z)| \leq |f(z)| + \left| C_1 \int_{g_r} \frac{\psi(\zeta)}{\zeta - z} d\xi d\eta \right| \leq$$

$$\leq 1 + 2\delta + C_1 \left(C_2 r \varepsilon_r + C_3 r^2 \varepsilon_r + C_4 \varepsilon_r \left| \ln \frac{\varepsilon_r}{r} \right| \right) \leq 1 + \varepsilon,$$

если только ε_r и δ достаточно малы.

Далее, при достаточно малых ε_r и δ получаем

$$\lim_{z \rightarrow \infty} z\varphi(z) = \left| \lim_{r \rightarrow \infty} \left[zf(z) - C_1 z \int_{g_r} \frac{\psi(\zeta)}{\zeta - z} d\xi d\eta \right] \right| \geq r - C_5 (\varepsilon_r r^2 + \varepsilon_r) \geq r - \varepsilon.$$

Итак, для всякого $\varepsilon > 0$ нам удалось построить функцию $\varphi(z)$, аналитическую вне множества $Se \cap \sigma_0^r$, ограниченную по модулю константой $1 + \varepsilon$ и такую, что

$$\left| \lim_{z \rightarrow \infty} z\varphi(z) \right| \geq r - \varepsilon,$$

т. е.

$$\gamma(Ce \cap \sigma_z^r) = r = \gamma(\sigma_z^r)$$

м. (2)). Теорема доказана.

Рассмотрим некоторые другие формулировки теоремы 1.

Теорема 2. Для того чтобы всякая равномерно непрерывная на множестве e функция $f(z)$ разлагалась в равномерно сходящийся ряд из аналитических (на e) функций, необходимо и достаточно, чтобы для всякой замкнутой области g выполнялось равенство

$$\gamma(Ce \cap g) = \gamma(g).$$

Доказательство аналогично доказательству теоремы 1.

Теорема 3. Для того чтобы всякая равномерно непрерывная на e функция разлагалась (на e) в равномерно сходящийся ряд из аналитиче-

ских функций, необходимо и достаточно, чтобы для всякой точки z

$$\sup_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r^2} \gamma(Ce \cap \sigma_z^r) = \infty$$

(см. (2)).

Из приведенной выше теоремы С. Н. Мергеляна и теорем 2 и 3 получаем:

Теорема 4. Для того чтобы всякая непрерывная на замкнутом множестве e функция разлагалась в равномерно сходящийся на e ряд рациональных функций, необходимо и достаточно выполнение любого из двух условий:

1. Для всякой замкнутой области g $\gamma(Ce \cap g) = \gamma(g)$.
2. Для всякой точки z

$$\sup_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r^2} \gamma(Ce \cap \sigma_z^r) = \infty.$$

Поступило
13 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Н. Мергелян, Усп. матем. наук, 7, в. 2 (1952). ² А. Г. Витушкин, ДАН, 123, № 6 (1958).

Г. П. ГАВРИЛОВ

О НЕКОТОРЫХ УСЛОВИЯХ ПОЛНОТЫ В СЧЕТНОЗНАЧНОЙ ЛОГИКЕ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 14 V 1959)

Пусть P_m есть множество всех функций, определенных на множестве E_m мощности m и принимающих значения из этого множества. Замкнутое относительно операции суперпозиции ⁽¹⁾ подмножество \mathcal{M} и P_m называется замкнутым классом. Подмножество \mathcal{M} называется полной системой в P_m , если его замыкание относительно операции суперпозиции совпадает с множеством P_m . Подмножество \mathcal{M} называется предполным классом, если оно не является полной системой, но добавление к нему любой функции из P_m , не принадлежащей \mathcal{M} , дает полную в P_m систему.

В дальнейшем нас будут интересовать множества P_m такие, у которых $m = k$ (k — натуральное число, большее единицы) и $m = \aleph_0$. Первые называются k -значными логиками ⁽¹⁾, второе — счетнозначной логикой ⁽²⁾. В случае $m = k$ в качестве множества E^k можно взять множество $\{0, 1, \dots, k-1\}$, а при $m = \aleph_0$ — $E^{\aleph_0} = \{0, 1, 2, \dots\}$.

Одним из важных вопросов в k -значных и счетнозначной логиках является вопрос полноты системы функций. В P_k имеет место следующая теорема полноты ⁽¹⁾:

Для того чтобы система функций из P_k была полной, необходимо и достаточно, чтобы она не содержалась ни в одном из предполных в P_k классов. Как видно, в этой теореме рассматривается вся совокупность предполных классов из P_k . Мощность этой совокупности, являясь конечной, довольно быстро растет с ростом k . Поэтому, представляя собой эффективный и достаточно хороший с теоретической точки зрения критерий полноты, приведенная теорема ставит значительные трудности перед практическим осуществлением выявления полноты конкретных систем при достаточно больших k . Ввиду этого в k -значных логиках видное место занимают другие, менее сложные с практической точки зрения теоремы полноты. К таким теоремам относится, в частности, критерий Слупецкого, являющийся достаточным условием полноты ⁽¹⁾: система функций, состоящая из всех функций от одного аргумента и функции, существенно зависящей не менее чем от двух переменных и принимающей все k значений, полна в P_k .

Следует заметить, что знание предполных классов дает необходимые условия полноты системы функций; поэтому поиски новых предполных классов представляют интерес в свете решения вопроса полноты в P_k .

В счетнозначной логике из-за невозможности получения эффективного критерия полноты с использованием предполных классов (так как мощность множества всех предполных в P_{\aleph_0} классов не меньше континуума), а также ввиду того, что не решен вопрос о достаточности условия не-

вхождения системы ни в один из предполных классов для полноты этой системы, особую важность приобретают теоремы полноты, не рассматривающие всей совокупности предполных в P_{\aleph_0} классов. Как и в k -значных логиках нахождение новых типов предполных классов в P_{\aleph_0} позволяет получать все более совершенные необходимые условия полноты. Достаточные условия полноты могут быть найдены путем исследования свойств систем специального вида, в частности, систем, аналогических тем, которые рассматриваются в критерии Слупецкого. Следует учесть, что прямое обобщение теоремы Слупецкого на счетный случай не дает положительного результата (см. теорему 3).

До настоящего времени в P_{\aleph_0} были известны только одно семейство предполных классов, так называемых классов, сохраняющих множество $E \subset E^{\aleph_0}$ (1), и один достаточный признак полноты (для систем, состоящих из всех функций одного переменного и «пеановской» функции)*.

В настоящей заметке** приводятся одно семейство предполных классов и один предполный класс и даются два признака полноты систем специального вида (типа Слупецкого).

1. Разбиение D множества $E^{\aleph_0} = \{0, 1, 2, \dots\} : E^{\aleph_0} \sum_{i=1}^{\infty} \mathcal{E}_i (\mathcal{E}_i \mathcal{E}_j = \Lambda \text{ при } i \neq j)$

называется правильным, если оно удовлетворяет следующим требованиям: 1) мощность подмножества \mathcal{E}_i конечна при любом i ; 2) число подмножеств \mathcal{E}_i , у которых мощность больше единицы, конечно; 3) существует хотя бы одно подмножество разбиения с мощностью большей единицы.

Функция $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ называется функцией, сохраняющей разбиение (в частности, правильное разбиение) D , если из того, что наборы $\tilde{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ и $\tilde{\beta} = (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n)$ значений аргументов эквивалентны: $\tilde{\alpha} \sim \tilde{\beta} \pmod{D}$, т. е. α_i и $\beta_i \in \mathcal{E}_i$ при $i = 1, 2, \dots, n$, следует, что и значения функции на этих наборах эквивалентны: $f(\tilde{\alpha}) \sim f(\tilde{\beta}) \pmod{D}$.

Множество всех функций, сохраняющих правильное разбиение D множества E^{\aleph_0} , назовем классом типа W и обозначим $W(D)$.

Теорема 1. *Класс типа W является предполным классом.*

Очевидно, что максимальная мощность множества попарно недвойственных классов рассматриваемого типа есть \aleph_0 .

Множество $U_s(g(x)) = \{t : t \in E^{\aleph_0} \& g(t) = s\}$, где $s \in E^{\aleph_0}$ и функция $g(x)$ принадлежит множеству G (всюду в этой заметке G — множество всех функций из P_{\aleph_0} , зависящих не более чем от одного аргумента), называется интервалом постоянства функции $g(x)$. Функцию $g(x)$ назовем конечно-постоянной, если она имеет не более конечного числа счетномощных интервалов постоянства. Множество всех конечно-постоянных функций из P_{\aleph_0} обозначим через Q . Класс всех функций из P_{\aleph_0} , сохраняющих множество Q (т. е. класс, состоящий из всех функций $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, $n \geq 0$, таких, что функция $f(g_1(x), g_2(x), \dots, g_n(x)) \in Q$ при любых $g_i(x) \in Q$, $i = 1, 2, \dots, n$), назовем классом V . Легко видеть, что $Q \subset V$.

Теорема 2. *Класс V предполный.*

2. Для дальнейшего нам понадобится ряд понятий, введение которых позволит в компактной и удобной для обозрения форме дать два признака полноты систем, подобных системам, рассматриваемым в критерии Слупецкого в P_k .

* Последнее было доложено А. В. Кузнецовым, как следствие более общего результата, на семинаре по математической логике в Московском государственном университете в 1951 г.

** Настоящая заметка является в основном кратким изложением моей дипломной работы, написанной в Московском государственном университете в 1958 г. под руководством С. В. Яблонского.

Функция $f(x_1, x_2, \dots, x_n) \in P_{\aleph_0}$ ($n \geq 2$ и все переменные существенные) называется пеановской, если на разных наборах значений аргументов она принимает разные значения. Пример пеановской функции от двух аргументов приведен в табл. 1. Функция $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ называется квазипеановской, если система $G_f = G \cup \{f\}$ полна в P_{\aleph_0} .

Рассмотрим множество G_f , где f есть функция, существенно зависящая от двух аргументов. Каждой суперпозиции функций из множества G_f , представляющей собой функцию, существенно зависящую не более чем от двух аргументов, поставим в соответствие некоторое число, определяемое по следующему правилу: 1) для x (или y) $v(x) = 0$ ($v(y) = 0$); 2) для $g(\varphi(x, y)) - v(g(\varphi(x, y))) = v(\varphi(x, y))$; 3) для $f(\psi_1(x, y), \psi_2(x, y)) - v(f(\psi_1(x, y), \psi_2(x, y))) = \max(v(\psi_1(x, y)), v(\psi_2(x, y))) + 1$ ($\varphi(x, y)$ и $\psi_2(x, y)$ — суперпозиции функций из множества G_f , представляющие собой функции, зависящие не более чем от двух аргументов).

Таблица 1

$x \backslash y$	0	1	2	3	...
0	0	1	3	6	...
1	2	4	7	11	...
2	5	8	12	17	...
3	9	13	18	24	...
.
.
.

Таблица 2

$x \backslash y$	0	1	2	3	...
0	0	2	4	6	...
1	1	0	1	2	...
2	3	0	0	3	...
3	5	0	0	0	...
.
.
.

Пусть $F(x, y)$ есть суперпозиция функций системы G_f ($f = f(x, y)$). Назовем ее суперпозицией r -го порядка относительно f , если $v(F(x, y)) = r$. Данное определение довольно просто обобщается на случай числа аргументов, большего двух.

Функция $f(x, y)$ называется квазипеановской функцией r -го порядка, если существует суперпозиция r -го порядка функций системы G_f такая, что представляемая ею функция (от двух аргументов) есть пеановская, но не существует суперпозиции меньшего порядка с таким же свойством.

Рассмотрим систему H_f функций, порожденных функцией $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ($n \geq 2$ и все переменные существенные) и функциями из множества G : $H_f = \{\varphi: \varphi(x_{i_1}, x_{i_2}, \dots, x_{i_m}) = g_0(f(g_1(x_{i_1}), g_2(x_{i_2}), \dots, g_n(x_{i_n})))\}$, $\varphi_i(x_l) \in G$ ($l = 0, 1, \dots, n$), $1 \leq i_q \leq n$, $m \geq 0$ }. Очевидно, что если некоторая функция из H_f есть квазипеановская функция r -го порядка, то $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ является квазипеановской функцией порядка не выше r . Легко заметить, что для квазипеановости 1-го порядка функции необходимо и достаточно, чтобы ее H -система содержала пеановскую функцию.

Функция $f(x, y)$ называется вырожденной, если $f(k, y)$ есть функция с конечным числом интервалов постоянства при любом $k \in E^{\aleph_0}$ или $f(x, l)$ есть функция с таким же свойством при всяком $l \in E^{\aleph_0}$. В противном случае функция $f(x, y)$ называется невырожденной.

Теорема 3. Для квазипеановости функции $f(x, y)$ необходимо, чтобы она была невырожденной.

Доказательство ведется по индукции по порядку суперпозиции относительно функции f .

Назовем функцию $f(x, y)$ диагонально-разделенной, если она обладает следующими свойствами: 1) ее H -система не содержит пеановской функции; 2а) H -система содержит функцию $\varphi(x, y)$, для которой множество $D_0 = \varphi(\{0\}, E^{\aleph_0} \setminus \{0\})$ состоит из разных чисел, множество $\Phi_1 = \varphi(E^{\aleph_0} \setminus \{0\}, \{0\})$ состоит из разных чисел, множество

$\Phi_2 = \varphi(\{0\}, \{0\}) \cup \varphi(\{x: x > 0\}, \{y: y \geq x\}) = \{0\}$, множество $\Phi_3 = \varphi(\{x: x > y\}, \{y: y > 0\})$ состоит из разных чисел, причем $\Phi_0\Phi_1 = \Phi_0\Phi_2 = \Phi_1\Phi_2 = \Phi_2\Phi_3 = \Lambda$ или 2б) H -система содержит функцию $\varphi(x, y)$, для которой множество $\Phi_1 = \varphi(E^{\aleph_0} \setminus \{0\}, \{y: y \leq x\})$ состоит из разных чисел, множество $\Phi_2 = \varphi(E^{\aleph_0}, \{y: y > x\})$ состоит из частей $\Phi_{l_1} = \varphi(\{x: x < l\}, \{l\}) = a_l$ ($a_l \in E^{\aleph_0}$), $\Phi_{2l_1}\Phi_{l_2} = \Lambda$ при $l_1 \neq l_2$, причем $\Phi_1\Phi_2 = \Lambda$.

Пример диагонально-разделенной функции дается табл. 2.

Теорема 4. *Диагонально-разделенная функция является квазипeanовской функцией второго порядка.*

Для приведенной в примере диагонально-разделенной функции имеем $f(f(2x+2, 2y+3), f(2y+3, 2x+2))$ — пeanовская функция.

В заключение выражаю благодарность С. В. Яблонскому за внимание и советы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
13 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. В. Яблонский, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, **51**, 5 (1958).
- ² С. В. Яблонский, ДАН, **118**, № 4 (1958).

А. А. ГОНЧАР

ОБРАТНЫЕ ТЕОРЕМЫ О НАИЛУЧШИХ ПРИБЛИЖЕНИЯХ
НА ЗАМКНУТЫХ МНОЖЕСТВАХ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 13 V 1959)

1. Рассмотрим функцию $\varphi(x)$, определенную и непрерывную на совершенном множестве $P \subset [0, 1]$. Модуль непрерывности функции $\varphi(x)$ на множестве P обозначим через $\omega(\delta; \varphi; P)$:

$$\omega(\delta; \varphi; P) = \sup_{\substack{|x_1 - x_2| \leq \delta \\ x_1, x_2 \in P}} |\varphi(x_1) - \varphi(x_2)|.$$

Если $\omega(\delta; \varphi; P) \leq C\delta^\alpha$, где $0 < \alpha \leq 1$, C не зависит от δ , то говорят, что функция $\varphi(x)$ удовлетворяет условию Липшица порядка α на множестве P . Производную функции $\varphi(x)$ в точке $x \in P$ по множеству P обозначим $\varphi'_P(x)$

$$\varphi'_P(x) = \lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ x, x+h \in P}} \frac{\varphi(x+h) - \varphi(x)}{h}.$$

Определение 1. Непрерывная функция $\varphi(x)$, определенная на множестве P , принадлежит классу $L(k + \alpha; P)$ ($0 < \alpha \leq 1$), если существует непрерывная k -я производная $\varphi_P^{(k)}(x)$, $x \in P$, удовлетворяющая условию Липшица порядка α на P .

Пусть $F \subset [0, 1]$ — замкнутое множество; $\text{mes } F > 0$; для удобства характеристики дифференциальных свойств измеримой, вообще говоря, функции $f(x)$ на множестве F введем следующее определение:

Определение 2. Измеримая функция $f(x)$, определенная и конечная почти всюду на F , принадлежит классу $L(k + \alpha; F \setminus 0)$ ($0 < \alpha \leq 1$), если для произвольно малого $\varepsilon > 0$ существует совершенное множество $P_\varepsilon \subset F$, $\text{mes}(F \setminus P_\varepsilon) < \varepsilon$, такое, что $f(x) \in L(k + \alpha; P_\varepsilon)$.

Следующие замечания нетрудно вывести из результатов А. Я. Хинина⁽¹⁾ и Уитнея⁽²⁾.

Замечание 1. Для принадлежности $f(x)$ классу $L(k + \alpha; F \setminus 0)$ необходимо и достаточно, чтобы почти всюду на F существовала конечная k -я асимптотическая производная:

$$f_F^{[k]}(x) \in L(\alpha; F \setminus 0).$$

Замечание 2. Для принадлежности $f(x)$ классу $L(k + \alpha; F \setminus 0)$ необходимо и достаточно, чтобы для произвольного $\varepsilon > 0$ существовали совершенное множество $P_\varepsilon \subset F$ и функция $\varphi_\varepsilon(x)$, $0 \leq x \leq 1$, такие, что: а) $\text{mes}(F \setminus P_\varepsilon) < \varepsilon$; б) $\varphi_\varepsilon(x) = f(x)$ при $x \in P_\varepsilon$; в) $\varphi_\varepsilon(x) \in L(k + \alpha; [0, 1])$.

2. Рассмотрим, с другой стороны, класс рациональных функций n -го порядка

$$R_n(x) = \frac{P_m(x)}{Q_k(x)}, \quad n = \max(m, k),$$

где $P_m(x)$, $Q_k(x)$ — многочлены степени m , k соответственно.

Пусть $R_n(f; F)$ есть наилучшее приближение непрерывной функции $f(x)$ на множестве F рациональными функциями порядка не выше n

$$R_n(f; F) = \inf_{\{R_n(x)\}} \max_{x \in F} |f(x) - R_n(x)|.$$

Аналогично наилучшее приближение многочленами обозначим $E_n(f; F)$; очевидно, $R_n(f; F) \leq E_n(f; F)$.

Справедлива следующая теорема, являющаяся аналогом известной теоремы С. Н. Бернштейна (см., например, ⁽³⁾) о наилучших приближениях на отрезке $[0, 1]$ непрерывных функций алгебраическими многочленами:

Теорема 1. Если

$$R_n(f; F) \leq \frac{C}{n^{A+\delta}},$$

где $A > 0$, $\delta > 0$ — произвольно малое число, C — константа, не зависящая от n , то $f(x) \in L(A; F \setminus 0)$.

Иначе (см. замечание 1):

Теорема 1'. Если

$$R_n(f; F) \leq \frac{C}{n^{k+\alpha+\delta}},$$

где $k \geq 0$ целое, $0 \leq \alpha < 1$, $\delta > 0$ произвольно мало, то функция $f(x)$ почти всюду на F имеет конечную k -ю асимптотическую производную $f_F^{[k]}(x) \in L(\alpha; F \setminus 0)$ *.

Доказательство теоремы 1 опирается на следующую лемму об оценке производной рациональной функции:

Лемма. Пусть $R_n(x)$ — рациональная функция n -го порядка, $\eta > 0$ — произвольно малое число. Существует множество $\Delta = \Delta(R_n(x); \eta)$ $\text{mes } \Delta \leq \eta$, такое, что для всех $x \in \Delta$ справедлива оценка

$$|R'_n(x)| \leq C \frac{n \ln n}{\eta} |R_n(x)|,$$

где C — абсолютная постоянная.

Замечание 3. Теорема 1 гарантирует определенные дифференциальные свойства функции $f(x)$ лишь «внутри» множества F ; в то же время никакая скорость стремления к нулю $R_n(f; F)$ не обеспечивает сколь угодно хороших дифференциальных свойств функции $f(x)$ на всем множестве F ; точнее ⁽⁵⁾: каковы бы ни были множество F (в частности $F = [0, 1]$) и положительные функции $\varphi(n)$ и $\omega(\delta) \downarrow 0$ при $\delta \rightarrow 0$, существует непрерывная функция $f(x)$, $x \in F$, такая, что

$$R_n(f; F) < \varphi(n), \quad \overline{\lim}_{\delta \rightarrow 0} \frac{\omega(\delta; f; F)}{\omega(\delta)} > 1.$$

Отсюда и из теоремы 1, в частности для $F = [0, 1]$, следует:

а) существуют функции, для которых $E_n(f)$ стремятся к нулю сколь угодно медленно, в то время как $R_n(f)$ стремятся к нулю сколь угодно быстро;

б) существуют функции, для которых порядок стремления к нулю $R_n(f)$ не выше, чем порядок стремления к нулю $E_n(f)$.

* Заметим, что при $k \geq 1$ существует $f'_F(x) = f_F^{[1]}(x)$ почти всюду на F .

Замечание 4. Приведем два качественных результата С. Н. Мер-
 яна (4) о наилучших приближениях многочленами на замкнутых мно-
 жествах.

1) Каково бы ни было бесконечное множество F , существует положи-
 тельная функция $\varphi(n)$ такая, что если $E_n(f; F) < \varphi(n)$, то $f(x) = \Phi(x)$
 и $x \in F$, $\Phi(z)$ — целая функция комплексного переменного.

2) Каковы бы ни были положительные функции $\varphi(n)$ и $\omega(\delta) \downarrow 0$ при
 $\delta \rightarrow 0$, существуют совершенное множество P и функция $f(x)$ такие, что

$$E_n(f; P) < \varphi(n), \quad \overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \frac{\omega(\delta; f; P)}{\omega(\delta)} > 1.$$

Приведенные результаты обуславливают постановку задачи об изуче-
 нии наилучших приближений многочленами на замкнутых множествах.
 Из теоремы 1 непосредственно следует решение одной из возможных
 в этом направлении задач: какие дифференциальные свойства функции
 $f(x)$ обеспечивает степенная скорость стремления к нулю $E_n(f; F)$ на
 произвольном замкнутом множестве F положительной меры.

Теорема 2. Если

$$E_n(f; F) \leq \frac{C}{n^{A+\delta}},$$

где $A > 0$, $\delta > 0$ произвольно мало, то:

а) $f(x) \in L(A; F \setminus 0)$;

б) если отрезок $[\alpha, \beta]$ лежит строго внутри F , то $f(x) \in L(A; [\alpha, \beta])$
 (теорема С. Н. Бернштейна).

Вопрос о том, какова зависимость между дифференциальными свой-
 ствами $f(x)$ на всем множестве F , скоростью стремления к нулю $E_n(f; F)$
 свойствами множества F , остается открытым.

3. Пусть снова $f(x)$ — измеримая функция, определенная и конечная
 почти всюду на замкнутом множестве F . Для характеристики конструк-
 тивных свойств функции $f(x)$ на множестве F введем величину

$$R_n^\varepsilon(f; F) = \inf_{\{P_\varepsilon\}} R_n(f; P_\varepsilon),$$

где $P_\varepsilon \in F$ — совершенное множество, $\text{mes}(F \setminus P_\varepsilon) < \varepsilon$, $f(x)$ непрерывна
 на P_ε . Аналогично определяем $E_n^\varepsilon(f; F)$.

Из теоремы Джексона (3) и замечания 2 непосредственно следует:

Теорема 3. Если $f(x) \in L(A; F \setminus 0)$, $A > 0$, то при любом $\varepsilon > 0$ имеем

$$E_n^\varepsilon(f; F) = O\left(\frac{1}{n^A}\right).$$

Справедлива следующая обратная теорема:

Теорема 4. Если при любом $\varepsilon > 0$

$$R_n^\varepsilon(f; F) = O\left(\frac{1}{n^{A+\delta}}\right),$$

где $A > 0$, $\delta = \delta(\varepsilon) > 0$ произвольно мало, то $f(x) \in L(A; F \setminus 0)$.

Теоремы 3 и 4 можно сформулировать и в терминах асимптотической
 дифференцируемости.

Теорема 3'. Если функция $f(x)$ почти всюду на F имеет конечную
 асимптотическую производную $f_F^{[k]}(x) \in L(\alpha; F \setminus 0)$, $0 \leq \alpha < 1$, то

$$E_n^\varepsilon(f; F) = O\left(\frac{1}{n^{k+\alpha}}\right),$$

и при любом $\varepsilon > 0$.

Теорема 4'. Если при любом $\varepsilon > 0$

$$R_n^\varepsilon(f; F) = O\left(\frac{1}{n^{k+\alpha+\delta}}\right),$$

где $k \geq 0$ целое, $0 \leq \alpha < 1$, $\delta = \delta(\varepsilon) > 0$ произвольно мало, то функция $f(x)$ почти всюду на F имеет конечную k -ю асимптотическую производную $f_F^{[k]}(\varphi) \in L(\alpha; F \setminus 0)$.

Здесь, очевидно, содержатся прямые и обратные теоремы о наилучших приближениях измеримых функций класса $L(A; F \setminus 0)$ как многочленами, так и рациональными функциями.

4. Определение 3. Измеримая функция $f(x)$, определенная и конечная почти всюду на F , принадлежит классу $R(F)$, если при любом $\varepsilon > 0$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{R_n^\varepsilon(f; F)} = 0.$$

Справедливы следующие теоремы, показывающие, что функции класса $R(F)$ обладают рядом свойств, аналогичных важнейшим свойствам класса аналитических функций⁽⁶⁾.

Теорема 5. Пусть $f(x)$ принадлежит классу $R(F)$. Тогда почти всюду на F существует конечная асимптотическая производная $f_F^{[1]}(x)$, также принадлежащая классу $R(F)$.

Следствие. Функция $f(x)$, принадлежащая классу $R(F)$, почти всюду на F бесконечно асимптотически дифференцируема.

Теорема 6. Пусть $f(x)$ и $g(x)$ принадлежат классу $R(F)$ и $f(x) = g(x)$ на множестве Δ положительной меры, $\Delta \subset F$. Тогда $f(x) = g(x)$ почти всюду на F .

Примером функций, принадлежащих классу $R(F)$ и не аналитических ни в одной точке множества F , служат функции вида

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n}{x - a_n},$$

где $\{a_n\}$ всюду плотное как на множестве F , так и на плоскости комплексного переменного; множество $\sqrt[n]{A_n} \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$.

Замечание 5. Аналогичные построения, исходя из наилучших приближений многочленами, не выводят за пределы класса аналитических функций: функция $f(x)$, для которой

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{E_n^\varepsilon(f; F)} < 1, \quad (*)$$

аналитична на множестве точек плотности F , т. е. почти всюду на F (в других терминах см. (4)) класс $E(F)$ функций, для которых

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{E_n^\varepsilon(f; F)} = 0, \text{ содержит только целые функции.}$$

Таким образом, класс $R(F)$ существенно шире класса $E(F)$ и не включается в класс (*). В связи с этим интересно отметить, что классы функций, определяемые соотношениями $\lim_{n \rightarrow \infty} n^A E_n^\varepsilon = 0$ при любом A и

$$\lim_{n \rightarrow \infty} n^A R_n^\varepsilon = 0 \text{ при любом } A, \text{ тождественны.}$$

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Я. Хинчин. Матем. сборн., 31, в. 3 (1924). ² Н. Whitney, Trans. Am. Math. Soc., 36, № 2 (1934). ³ И. П. Натансон, Конструктивная теория функций, 1949. ⁴ С. Н. Мергелян, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 37 (1951). ⁵ А. А. Гончар, ДАН, 100, № 2 (1955). ⁶ А. А. Гончар ДАН, 111, № 5 (1956).

В. ЕРОХИН

НАИЛУЧШЕМ ПРИБЛИЖЕНИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ПОСРЕДСТВОМ РАЦИОНАЛЬНЫХ ДРОБЕЙ СО СВОБОДНЫМИ ПОЛЮСАМИ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 14 V 1959)

1. Через $\mathfrak{P}_n = \{P_n(z), Q_n(z)\}$ и $\mathfrak{R}_n = \{R_n(z) = P_n(z) : Q_n(z)\}$ обозначаем, соответственно, класс алгебраических полиномов степени не выше n и класс всех рациональных дробей порядка не выше n . Для любой комплексной функции $f(z)$, определенной на круге $|z| \leq 1$, образуем наилучшие приближения

$$\varepsilon_n[f(z)] = \inf_{P_n(z) \in \mathfrak{P}_n} \sup_{|z| \leq 1} |f(z) - P_n(z)|;$$

$$\varepsilon_n[f(z)] = \inf_{R_n(z) \in \mathfrak{R}_n} \sup_{|z| \leq 1} |f(z) - R_n(z)|.$$

Если A_R — класс всех функций, аналитических при $|z| < R$, $R > 1$, то, как известно, из $f(z) \in A_R$ вытекает $\lim_{n \rightarrow \infty} (\varepsilon_n[f(z)])^{1/n} \leq 1/R$. С этим

фактом интересно сравнить следствие сообщаемой далее теоремы 6: *существуют такие функции $f(z)$ класса A_R , для которых $\lim_{n \rightarrow \infty} (\varepsilon_n[f(z)])^{1/n} = 1/R$.*

Если судить по числу параметров ($2n+1$ против $n+1$), то этот результат кажется несколько удивительным, тем более, что А. Г. Витушкиным⁽¹⁾ выдвигалась гипотеза, согласно которой даже дроби вида $r_n(z) = P_p(z) : Q_q(z)$, где $p+q=n$, приближают любую функцию из A_R значительно точнее, чем полиномы $P_n(z)$ (гипотетически как R^{-2n}).

В связи с этим представляется существенным (для понимания не только рассматриваемой проблемы) заметить следующее различие в способах \mathfrak{P} и \mathfrak{R} наилучшего приближения на $|z| \leq 1$ посредством $P_n(z)$ и $R_n(z)$. Способ \mathfrak{P} — характеристический для класса A_R : условие $\lim_{n \rightarrow \infty} (\varepsilon_n[f(z)])^{1/n} \leq 1/R$ необходимо и достаточно для принадлежности $f(z)$ к A_R . Напротив, можно показать, что никакие условия только на скорость убывания величин $\varepsilon_n[f(z)]$ не могут полностью охарактеризовать свойство $f(z)$ быть аналитической при $|z| < R$. Именно в существенной нехарактеристичности для A_R способа аппроксимации \mathfrak{R} заключена, по-видимому, качественная причина того факта, что в смысле величины скорости приближения к «самой плохой» функции из A_R этот способ не эффективнее по числу параметров* (в действительности — даже хуже), чем характеристический способ \mathfrak{P} . Кстати, заметим, что характеристические способы аппроксимации (уже не обязательно полиномиальные, но, что замечательно, линейные) и соответствующие «характеристические скорости» известны^(2, 3) и для гораздо более общих линейных классов аналитических функций, чем A_R с нормой $\max |f(z)|$, $|z| \leq 1$. Именно этими «характеристическими скоростями» и надо сравнивать скорость наилучшего приближения в общем случае.

С другой стороны, благодаря той же нехарактеристичности способа \mathfrak{R} , для порядка приближения дробями $R_n(z)$ индивидуальных аналити-

* Важно иметь в виду, что зависимость от параметров в сравниваемых способах (линейная и дробно-линейная) «одинаковой сложности».

ческих функций или функций классов более узких, чем A_R , возникает много возможностей. При этом со стороны области аналитичности по существу действуют более тонкие факторы, чем расстояние до нуля и ближайшей особенности, и это может дать сильный эффект (простой пример — эксцентрические круги).

2. Рассмотрим нормы ($r > 0$, $p \geq 1$):

$$\|f(z)\|_r = \sup_{|z| < r} |f(z)|; \quad \|f(z)\|_{p,r} = \left(\frac{1}{2\pi r} \int_{|z|=r} |f(z)|^p |dz| \right)^{1/p};$$

$$\|f(z)\|'_{p,r} = \left(\frac{1}{\pi r^2} \iint_{|z| < r} |f(z)|^p |dz|^2 \right)^{1/p}.$$

Как обычно, обозначаем через $H_{p,r}$ класс функций $f(z)$, аналитических при $|z| < r$ и таких, что нормы $\|f(z)\|_{p,\rho}$ ограничены в совокупности для $0 < \rho < r$. Если $f(z) \in H_{p,r}$, то, как известно, существуют почти всюду на $|z| = r$ угловые граничные значения $f(z)$, причем $\|f(z)\|_{p,r} < \infty$. Класс $H_{p,r}$ будем воспринимать как пространство с нормой $\|f(z)\|_{p,r}$. Через $H_{p,r}^{(1)}$ обозначим единичный шар в $H_{p,r}$. Аналогично, $H'_{p,r}$ означает пространство аналитических в круге $|z| < r$ функций $f(z)$ с конечной нормой $\|f(z)\|'_{p,r}$ и $H_{p,r}^{(1)}$ — единичный шар в $H'_{p,r}$. Обозначим еще: $H_r^{(1)} = A_r \cap \{f(z) : \|f(z)\|_r \leq 1\}$. В случае $r = 1$ значок r (т. е. 1) в принятых обозначениях писать не будем.

Через \mathfrak{R}_n^1 обозначим класс рациональных дробей $R_n(z)$ порядка не выше n , все полюсы которых лежат вне круга $|z| < 1$. Положим, соответственно, для $f(z) \in H_p$, $f(z) \in H'_p$:

$$\varepsilon_{p,n}[f(z)] = \min_{R_n(z) \in \mathfrak{R}_n^1} \|f(z) - R_n(z)\|_p;$$

$$\varepsilon'_{p,n}[f(z)] = \min_{R_n(z) \in \mathfrak{R}_n^1} \|f(z) - R_n(z)\|'_p.$$

Образуем величины

$$\tau[f(z)] = \lim_{n \rightarrow \infty} (\varepsilon_n[f(z)])^{1/n}, \quad \tau_R = \sup_{f(z) \in A_R} \tau[f(z)],$$

$$\varepsilon_{n,R} = \sup_{f(z) \in H_R^{(1)}} \varepsilon_n[f(z)], \quad \tau_R^* = \lim_{n \rightarrow \infty} (\varepsilon_{n,R})^{1/n}.$$

Аналогично, заменяя последовательно $\varepsilon_n[f(z)]$ на $\varepsilon_{p,n}[f(z)]$ и $\varepsilon'_{p,n}[f(z)]$, $H_R^{(1)}$ — на $H_{p,R}^{(1)}$ и $H_{p,R}'^{(1)}$, получим величины

$$\tau_p[f(z)], \tau_{p,R}, \varepsilon_{p,n,R}, \tau_{p,R}^*; \quad \tau'_p[f(z)], \tau'_{p,R}, \varepsilon'_{p,n,R}, \tau_{p,R}^{*'}.$$

Теорема 1. Для любых $p \geq 1$, $R > 1$ имеем

$$\tau_R = \tau_R^* = \tau_{p,R} = \tau_{p,R}^* = \tau'_{p,R} = \tau_{p,R}^{*'} = 1/R.$$

Теорема 1 выводится из следующих предложений, имеющих самостоятельный интерес.

Теорема 2. Пусть $f(z) \in H_2$. Пусть $R_n(z)$ — рациональная дробь наилучшего приближения $f(z)$ в классе \mathfrak{R}_n^1 по норме $\|\varphi(z)\|_2$. Если порядок дроби $R_n(z)$ (т. е. правильно сосчитанное общее число полюсов) равен $t \leq n$, причем $q \geq 0$ — число конечных полюсов (считая кратности), и если в точке $z = \zeta \neq \infty$ дробь $R_n(z)$ имеет полюс кратности k , то, полагая $p = \max\{k, n - t + k - 1\}$, должны иметь

$$R_n^{(j)}(0) = f^{(j)}(0), \quad j = 0, 1, \dots, n - q;$$

$$R_n^{(j)}\left(\frac{1}{\zeta}\right) = f^{(j)}\left(\frac{1}{\zeta}\right), \quad j = 0, 1, \dots, p.$$

В случае же $f(z) \in H'_2$ и наилучшего приближения, соответственно, норме $\|f(z)\|_2^2$, применяя формально предыдущие обозначения и полагая

$$\varphi(z) = \varphi^{(-1)}(z) = \int_0^z \varphi(t) dt, \text{ имеет место}$$

$$R_n^{(j)}(0) = f^{(j)}(0), \quad j = 0, 1, \dots, n-q;$$

$$R_n^{(j)}\left(\frac{1}{\xi}\right) = f^{(j)}\left(\frac{1}{\xi}\right), \quad j = -1, 0, 1, \dots, p-1.$$

Теорема 2 получена прямыми методами дифференциального исчисления. Отметим, что в случае наилучшего приближения с фиксированными полюсами порядок интерполяции на единицу ниже (см. также (4)). Неизбежным следствием теоремы 2 является факт, что рациональные дроби, введенные К. И. Бабенко (3), вообще далеки от дробей наилучшего приближения (хотя и лучше их в смысле приближения в классе).

Из теоремы 2 с помощью известной теоремы Лагранжа — Эрмита выводится:

Теорема 3. Если $f(z) \in H_2$ (или $f(z) \in H'_2$), то все рациональные дроби наилучшего приближения $f(z)$ по метрике $\|f(z)\|_2$ (соответственно $\|f(z)\|_2^2$) в классе \mathfrak{R}_n^1 содержатся в формуле

$$R_n(z) = f(z) - \frac{zB_n(z)}{2\pi i} \int_{|t|=\rho} \frac{f(t) dt}{(t-z)tB_n(t)}, \quad |z| < \rho, \quad (1)$$

$$B_n(z) = \prod_{k=1}^n \frac{z - a_k}{1 - \bar{a}_k z}, \text{ причем } \max_{1 \leq k \leq n} |a_k| < \rho < 1.$$

Положим для всякой $f(z) \in H_2$ и любых a_1, \dots, a_n ($|a_k| < 1$)

$$I'_s(f; a_1, \dots, a_n) = \frac{1}{2\pi i} \int_{|t|=1} \frac{f(t) dt}{(1 - \bar{a}_s t) t B_n(t)},$$

$$I''_s(f; a_1, \dots, a_n) = \frac{1}{2\pi i} \int_{|t|=1} \frac{f(t) dt}{(t - a_s) t B_n(t)}.$$

Теорема 3 дополняется следующим предложением:

Теорема 4. «Параметры» a_1, \dots, a_n , соответствующие по формуле рациональной дроби $R_n(z)$ наилучшего приближения в классе \mathfrak{R}_n^1 произвольной функции $f(z) \in H_2$, должны удовлетворять уравнениям $I'_s(f; a_1, \dots, a_n) \cdot I''_s(f; a_1, \dots, a_n) = 0$ ($s = 1, 2, \dots, n$). Если, в частности $I'_s(f; a_1, \dots, a_n) \neq 0$, $I''_s(f; a_1, \dots, a_n) \neq 0$, то $R_n(z)$ не может быть полиномом.

Теоремой 3 задача наилучшего приближения в H_2 сводится к разложению минимума по a_1, \dots, a_n ($|a_k| < 1$) величины

$$\|f(z) - R_n(z)\|_2^2 = \sum_{k=1}^n |\gamma_k|^2, \quad \gamma_k = \frac{1}{2\pi i} \int_{|t|=\rho} \frac{f(t) dt}{t^{k+1} B_n(t)}. \quad (2)$$

Наряду с параметрами a_1, \dots, a_n полезно ввести новые параметры $\omega_1, \dots, \omega_n$ посредством тождества

$$(z - a_1)(z - a_2) \dots (z - a_n) = z^n - \omega_1 z^{n-1} - \omega_2 z^{n-2} - \dots - \omega_n.$$

и $f(z) = \sum_{v=0}^{\infty} f_v z^v$, то для определения величин γ_k через известные f_v и параметры ω_j получается бесконечная линейная система

$$\gamma_k = \alpha_k + \sum_{j=1}^n \omega_j \gamma_{k+j}, \quad \alpha_k = f_{n+k} - \sum_{j=0}^{n-1} \bar{\omega}_{n-j} f_{k+j} \quad (k = 1, 2, \dots).$$

* Может быть, их несколько.

Итерируя выписанные уравнения, получим для любого $m = 0, 1, 2, \dots$

$$\gamma_k = \sum_{v=0}^m p_v \alpha_{k+v} + \sum_{j=1}^n \left(\sum_{\mu=\mu_j}^m p_\mu \omega_{m+j-\mu} \right) \gamma_{m+k+j}; \quad \mu_j = \max \{0, m_j + j - n\},$$

где $p_v = p_v(\omega_1, \dots, \omega_n)$ определяются рекуррентно

$$p_0 = 1, \quad p_v = \sum_{j=1}^v \omega_j p_{v-j} \quad (v = 1, 2, \dots, n), \quad p_v = \sum_{j=1}^n \omega_j p_{v-j} \quad (v > n).$$

Теорема 5. Пусть $f(z) = \sum_{v=0}^{\infty} f_v z^v \in A_R$. Обозначая $g_v = f_v R^v$, образуем при каждом $n \geq 1$ форму

$$H_n^2(z_1, \dots, z_n) = \sum_{k=1}^n \left| g_{k+n} - \sum_{j=1}^n g_{k+j-1} z_j \right|^2.$$

Положим $h_n = \min H_n(z_1, \dots, z_n)$, где $\sum |z_j|^2 \leq 1$.

Тогда, если $R \geq 2$ имеем

$$\tau_2[f(z)] \leq \max \left\{ \frac{1}{R} \overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} (h_n)^{1/n}; \frac{2}{R^2 + 1} \right\}.$$

Теорема 6. Если $f(z) = \sum_{m=0}^{\infty} c_m z^{\lambda_m} \in H_2$, где $\{\lambda_m\}$ — последовательность натуральных чисел, удовлетворяющая условию $\lambda_m - \lambda_{m-1} = \Delta_m$, $\Delta_m < \Delta_{m+1} \rightarrow \infty$, то, определяя числа $m_n \geq 1$ ($n = 1, 2, \dots$) требованиями $\Delta_{m_n} > n$, $\Delta_{m_n-1} \leq n$ ($m_n = 1$, если $\Delta_1 > n$), при любом n получим: $\varepsilon_{2,n}[f(z)] \geq |c_{m_n}|/2n$. Отсюда, если $c_m = R^{-\lambda_m}$ и $\lambda_{m+1} : \lambda_m \rightarrow \infty$, получаем $\tau_2[f(z)] = 1/R$.

Любопытно заметить, что оценка $\varepsilon_{2,n}[f(z)] \geq \min_{\{a_1, \dots, a_n\}} |\gamma_1|$ (см. (2)) является чрезвычайно грубой. Именно можно показать, что для всякой функции $f(z) \in A_R$, если только $f'(0) \neq 0$, имеем $\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} (\min_{\{a_1, \dots, a_n\}} |\gamma_1|)^{1/n} \leq \frac{2}{R(R^2+1)}$.

Теорема 7. Пусть $f(z)$ — однозначная аналитическая функция кольце $r < |z| < R$, $r < 1 < R$. Тогда

$$\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} (\min_{R_n(z) \in \mathbb{R}_n} \max_{|z|=1} |f(z) - R_n(z)|)^{1/n} \leq \exp \left(- \frac{\ln R \cdot \ln \frac{1}{r}}{\ln \frac{R}{r}} \right),$$

причем это неравенство точное.

Наконец заметим, что посредством преобразования Фабера сформулированные здесь результаты почти полностью могут быть обобщены для случая приближения рациональными дробями аналитических функций на произвольном континуме.

Поступило
5 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Витушкин, ДАН, 119, № 3, 418 (1957). ² В. Д. Ерохин, ДАН, 120, № 4, 689 (1958). ³ К. И. Бабенко, Научн. докл. Высш. школы, сер. физ.-матем., № 2, 9 (1958). ⁴ J. L. Walsh, Interpolation and Approximation, N. Y., 1958.

А. А. ИВАНОВ

ОТНОШЕНИЯ СМЕЖНОСТИ НА ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ПРОСТРАНСТВАХ

(Представлено академиком П. С. Александровым 15 IV 1959)

Отношением смежности на топологическом пространстве E будем называть отношение σ , заданное на совокупности конечных систем замкнутых подмножеств E и удовлетворяющее условиям:

ОС 1. Если каждый элемент системы β содержит некоторый элемент темы α и имеет место $\sigma(\alpha)$, то имеет место $\sigma(\beta)$

ОС 2. Если имеет место $\sigma(\alpha \vee \beta)$, то имеет место либо $\sigma(\alpha)$, либо $\sigma(\beta)$ ($\alpha \vee \beta$ — тема, состоящая из всех замкнутых множеств вида $F \cup H$, $F \in \alpha$, $H \in \beta$).

ОС 3. Если пересечение всех элементов системы α не пусто, то $\sigma(\alpha)$ имеет место.

В (1) было показано, что понятие отношения смежности может быть полезным в теории бикompактных расширений топологических пространств класса T_1 . Здесь мы применяем его для получения некоторых результатов теории расширений общих топологических пространств и теории равномерных пространств.

Естественными объектами теории расширений топологических пространств являются так называемые правильные расширения. Расширение E' пространства E будем называть правильным, если замыкания в E' подмножеств E образуют замкнутый базис E' и каждая точка $E' \setminus E$ образует замкнутое подмножество E' . Что касается топологической структуры расширяемого пространства, то на нее не будут накладываться какие-нибудь ограничения.

Построим процесс расширения произвольного топологического пространства E , основанный на задании некоторого отношения смежности σ .

Система замкнутых множеств E (конечная или бесконечная) называется системой σ -смежности, если для любой ее конечной подсистемы α имеет место $\sigma(\alpha)$. Так как свойство системы быть системой смежности индуктивно, то каждая система σ -смежности содержится в некоторой максимальной системе σ -смежности. Нас будут интересовать только те максимальные системы смежности, пересечение элементов которых пусто. Такие системы мы будем называть исчезающими.

Пусть F — любое замкнутое подмножество пространства E . Обозначим через $\tilde{\Phi}_F$ совокупность максимальных исчезающих систем смежности, содержащих F ; тогда, очевидно,

$$\tilde{\Phi}_{F_1 \cup F_2} = \tilde{\Phi}_{F_1} \cup \tilde{\Phi}_{F_2}.$$

Обозначим $\tilde{\Phi}_E$ через \tilde{E} . Это совокупность всех максимальных исчезающих систем σ -смежности. Положим $\sigma E = E \cup \tilde{E}$ и определим на σE топологию, выбрав совокупность множеств вида $\Phi_F = F \cup \tilde{\Phi}_F$ (F замкнуто в E) в качестве замкнутого базиса. Это сделать можно, так как $\bigcup_{F_1 \cup F_2} \Phi_{F_1} \cup \Phi_{F_2}$, т. е. конечные суммы выбранных множеств являются выбранными множествами.

Обычными методами доказываемся:

Теорема 1. σE является правильным бикompактным расширением E .

Более того, можно доказать следующее утверждение:

Теорема 2. Существует взаимно-однозначное соответствие между множеством всех правильных бикompактных расширений топологического пространства E , определенных с точностью до эквивалентности, и множеством всех отношений смежности на E . При этом каждому отношению смежности σ на E соответствует бикompактное расширение σE ; каждому бикompактному расширению E' соответствует отношение смежности σ , определяемое условием: $\sigma(F_1, F_2, \dots, F_n)$ имеет место тогда и только тогда, когда $\bigcap_{i=1}^n \bar{F}_i^{E'} \neq \emptyset$.

Дальнейшее изучение правильных бикompактных расширений может быть осуществлено так же, как это было сделано в ⁽¹⁾ для пространств класса T_1 .

Перейдем теперь к произвольным (не обязательно бикompактным) правильным расширениям топологических пространств, для чего воспользуемся понятием равномерной структуры — системы S открытых покрытий топологического пространства, удовлетворяющей следующим условиям:

Р 1. Если покрытие $s \in S$ вписано в покрытие s' , то $s' \in S$.

Р 2. Если покрытия s_1, s_2 принадлежат S , то $s_1 \wedge s_2 \in S$ (мы обозначаем через $s_1 \wedge s_2$ покрытие множествами вида $G_1 \cap G_2$, $G_1 \in s_1, G_2 \in s_2$).

Задание на E равномерной структуры S позволяет определить отношение σ , для которого $\sigma(\alpha)$, где α — произвольная конечная система замкнутых подмножеств E , имеет место тогда и только тогда, когда $C\alpha \in S$ ($C\alpha$ — система множеств $CF, F \in \alpha$). Легко проверяется, что так определенное отношение является отношением смежности для конечных систем замкнутых множеств E . Мы будем называть его согласованным с S и обозначать через $\sigma(S)$. Естественно вводится понятие системы Коши — максимальной системы σ -смежности, любая подсистема которой (конечная или бесконечная) τ имеет дополнение $S\tau$, не принадлежащее S . Рассматривая подпространство σE , состоящее из точек E и всех исчезающих систем Коши, мы получаем очевидно расширение E , которое будем называть S -расширением E .

Теорема 3. Каждое правильное расширение топологического пространства эквивалентно некоторому его S -расширению.

Эта теорема показывает, что сопоставление с каждой равномерной структурой S топологического пространства E соответствующего S -расширения пространства E является отображением множества всех равномерных структур на множество всех его правильных расширений, определяемых с точностью до эквивалентности. Можно убедиться в том, что это соответствие не является, вообще говоря, взаимно-однозначным. Могут существовать различные равномерные структуры, дающие эквивалентные расширения. Однако во множестве равномерных структур, дающих расширения, эквивалентные одному и тому же расширению E , существует единственная максимальная структура S , определяемая как система всех открытых покрытий E , продолжаемых до открытых покрытий S -расширения (каждое такое покрытие образовано пересечениями E всех элементов некоторого покрытия S -расширения). Такие структуры будем называть полными в себе. Введя такое понятие, можно доказать утверждение, аналогичное теореме 2.

Теорема 4. Существует взаимно-однозначное соответствие между множеством всех правильных расширений топологического пространства E , определяемых с точностью до эквивалентности, и множеством всех полных в себе равномерных структур на E . При этом с каждой полной в себе равномерной структурой S сопоставляется S -расширение E ,

каждым правильным расширением E' пространства E сопоставляется равномерная структура, состоящая из всех открытых покрытий E' , продолжаемых до открытых покрытий E' .

Теория S -расширений тесно связана с теорией пополнения равномерного пространства, которое мы будем понимать как топологическое пространство с фиксированной равномерной структурой.

Пусть (E, S) — равномерное пространство; σ — отношение смежности, согласованное с равномерной структурой S . Обозначим S -расширение E через \hat{E} .

Определим на \hat{E} равномерную структуру \hat{S} . В \hat{S} включим любое покрытие \hat{E} , состоящее из дополнений в \hat{E} замыканий в \hat{E} дополнений в E всех элементов некоторого покрытия, принадлежащего S , а также все покрытия \hat{E} , в которые вписаны покрытия указанного выше типа. Тогда это будет действительно равномерная структура на \hat{E} , доказываемая без особого труда. Равномерное пространство (\hat{E}, \hat{S}) будем называть пополнением (E, S) . Если называть полным равномерное пространство, в котором всякая система Коши имеет непустое пересечение, то будет верно следующее утверждение.

Теорема 5. *Пополнение равномерного пространства является полным равномерным пространством.*

Будем называть равномерную структуру S на топологическом пространстве E прекомпактной, если в каждое $s \in S$ можно вписать конечное покрытие $s' \in S$.

Теорема 6. *Пространство \hat{E} пополнения прекомпактного равномерного пространства (E, S) является его σ -расширением ($\sigma = \sigma(S)$).*

Приведем некоторые результаты исследования равномерных пространств.

Пусть σ — некоторое отношение смежности. Среди открытых покрытий пространства E можно выделить три типа:

1. Покрытие, вписанное в конечное покрытие s с дополнением C_s , являющимся системой σ -смежности. Покрытия этого типа не могут войти ни в одну равномерную структуру, согласованную с σ .

2. Покрытие s с дополнением C_s , являющимся системой σ -смежности, но не являющееся покрытием 1-го типа. Покрытия этого типа априори могут входить в одни и не входить в другие равномерные структуры, согласованные с σ .

3. Покрытия с дополнением, не являющимся системой σ -смежности. Покрытия этого типа входят в любую равномерную структуру, согласованную с σ .

Различие между любыми двумя равномерными структурами, согласованными с σ , может заключаться только в принадлежности к ним тех или иных покрытий 2-го типа. Прекомпактная равномерная структура состоит, например, только из покрытий 3-го типа. Легко заметить, что вообще говоря, не любое множество покрытий 2-го типа содержится в некоторой равномерной структуре, согласованной с σ , так как можно построить пример, в котором пересечение $s_1 \wedge s_2$ двух покрытий s_1, s_2 2-го типа является покрытием 1-го типа. При естественном введении порядка в множестве всех равномерных структур можно доказать следующее утверждение:

Теорема 7. *Совокупность всех равномерных структур, согласованных с σ , имеет минимальную и максимальную (вообще говоря, неединственную) равномерную структуру. Любое покрытие 2-го типа, а также любая равномерная структура, согласованная с σ , содержится в некоторой максимальной равномерной структуре. Максимальная структура единственна тогда и только тогда, когда пересечение двух любых покрытий 2-го типа является покрытием 2-го типа.*

Полное описание всех равномерных структур, согласованных с заданным отношением смежности, может быть получено в результате изучения множества всех его покрытий 2-го типа, предупорядоченного по включенности покрытий.

Ленинградское отделение
Математического института им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
14 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Иванова, А. А. Иванов, ДАН, 127, № 1 (1959).

Г. С. ЛИТВИНЧУК

ПОЛНОТЕ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ДВУХ ПЕРЕМЕННЫХ

(Представлено академиком П. Я. Кочиной 6 V 1959)

Система аналитических функций $\{f_{m,n}(z, w)\}$ называется полной в некоторой четырехмерной области D , если в любой замкнутой части D этой области произвольную аналитическую в D функцию можно приблизить с любой заданной точностью линейными комбинациями из функций $f_{m,n}(z, w)$.

В настоящей заметке будет дано несколько критериев полноты систем аналитических функций двух переменных в бицилиндрических областях.

Теорема 1. Если $f(z, w) = \sum_{k,l=0}^{\infty} a_{kl} z^k w^l \in A_{r,t}$, где $A_{r,t}$ — пространство функций, аналитических в бицилиндре $\{|z| < r, |w| < t\}$, причем выполняются условия

$$a_{kl} \neq 0, \quad k, l = 0, 1, \dots; \quad \lim_{k+l \rightarrow \infty} \sqrt[k+l]{|a_{kl}| r^k t^l} = 1, \quad (1)$$

то для любых R и T таких, что $0 < R < r, 0 < T < t$, система функций

$$f_{m,n}(z, w) = \frac{1}{z^m w^n} \int_0^z \dots \int_0^z (d\xi)^m \int_0^w \dots \int_0^w f(\xi, \tau) (d\tau)^n, \quad m, n = 1, 2, \dots, \quad (2)$$

полна в $\bar{A}_{R,T}$ — пространстве функций, аналитических в замкнутом бицилиндре $\{|z| \leq R, |w| \leq T\}$.

Доказательство. Рассмотрим систему функций

$$F_{m,n}(z, w) = \sum_{k,l=0}^{\infty} \frac{z^k w^l}{\prod_{p=1}^m (k+p) \prod_{q=1}^n (l+q)}.$$

Очевидно, $F_{m,n}(z, w) \in A_{1,1}$ для любых m, n . Отсюда следует, что система $\{F_{m,n}(z, w)\}$ может быть полной только в таких бицилиндрах $\{|z| \leq R/r, |w| \leq T/t\}$, которые лежат внутри единичного бицилиндра, т. е. $R < r, T < t$. Заметим также, что преобразование с матрицей

$$N = \left\{ \frac{1}{\prod_{p=1}^m (k+p) \prod_{q=1}^n (l+q)} \right\}, \quad m, n = 1, 2, \dots; \quad k, l = 0, 1, \dots,$$

даст множество, принадлежащее $\bar{A}_{R/r, T/t}$.

Докажем полноту $\{F_{m,n}(z, w)\}$ в $\bar{A}_{R/r, T/t}$. Как следует из общего матричного признака полноты систем аналитических функций ⁽¹⁾, для этого достаточно установить, что бесконечная система линейных уравнений

$$\sum_{k,l=0}^{\infty} \frac{v_{kl}}{\prod_{p=1}^m (k+p) \prod_{q=1}^n (l+q)} = 0, \quad m, n = 1, 2, \dots, \quad (3)$$

неразрешима в пространстве $A_{r/R, t/T}$. Очевидно, $A_{r/R, t/T} \supset A_{1,1}$. Введем функцию

$$\varphi(z, w) = \sum_{k,l=0}^{\infty} v_{kl} z^k w^l,$$

принадлежащую пространству $A_{r/R, t/T}$. Система уравнений (3) принимает вид:

$$\int_0^1 \dots \int_0^1 (d\xi)^m \int_0^1 \dots \int_0^1 \varphi(\xi, \tau) (d\tau)^n, \quad m, n = 1, 2, \dots \quad (3')$$

Переходя в (3') к однократным интегралам и затем интегрируя вдоль лучей $0 \leq \xi \leq 1, 0 \leq \tau \leq 1$, получим

$$\varphi(\xi, \tau) = 0 \quad \text{для } 0 \leq \xi \leq 1, 0 \leq \tau \leq 1.$$

На основании теоремы единственности аналитических функций заключаем, что $\varphi(\xi, \tau) \equiv 0$ в бицилиндре $\{|\xi| < r/R, |\tau| < t/T\}$, т. е. $v_{kl} = 0$ для всех k, l .

Теперь уже нетрудно доказать полноту системы (2) в $\bar{A}_{R, T}$. В самом деле, матрица $M = \{a_{kl}\}$, $k, l = 0, 1, \dots$, как легко видеть, преобразует пространство $\bar{A}_{R/r, T/t}$ в $\bar{A}_{R, T}$. Рассуждая, как выше, получим совокупность равенств

$$v_{kl} a_{kl} = 0, \quad k, l = 0, 1, \dots; \quad v_{kl} \in A_{1/R, 1/T}.$$

Согласно условию $a_{kl} \neq 0$ для всех k, l . Следовательно, $v_{kl} = 0$ для любых k и l , что и требовалось.

Аналогичным путем может быть получена:

Теорема 2. Если $f(z, w) \in A_{r, T}$ и условия (1) выполнены, то система функций

$$f_{m,n}(z, w) = \int_0^z \xi^{m-1} d\xi \int_0^w \tau^{n-1} f(\xi, \tau) d\tau, \quad m, n = 1, 2, \dots,$$

полна в пространстве $\bar{A}_{R, T}$, где $0 < R < r, 0 < T < t$.

Теорема 3. Пусть $f(z, w) \in A_{r, T}$ и условия (1) выполнены. Тогда система функций

$$f_{m,n}(z, w) = \sum_{k,l=0}^{\infty} k^m l^n a_{kl} z^k w^l, \quad k, l = 0, 1, \dots, \quad (4)$$

обладает свойством полноты в $\bar{A}_{R, T}$, $0 < R < r, 0 < T < t$.

Доказательство. Образует систему функций

$$F_{m,n}(z, w) = \sum_{k,l=0}^{\infty} k^m l^n z^k w^l, \quad m, n = 0, 1, \dots,$$

докажем полноту этой системы в пространстве $\bar{A}_{R/r, T/t}$, где, очевидно, $R < r, T < t$.

Возьмем бесконечную систему линейных уравнений

$$\sum_{k,l=0}^{\infty} v_{kl} k^m l^n = 0, \quad k, l = 0, 1, \dots; \quad v_{kl} \in A_{r/R, t/T}. \quad (5)$$

Введем вспомогательную функцию

$$\varphi(z, w) = \sum_{k,l=0}^{\infty} v_{kl} e^{kz + lw}.$$

Тогда условия (5) можно записать в виде

$$\frac{\partial f^{m+n}(0,0)}{\partial z^m \partial w^n} = 0, \quad m, n = 0, 1, \dots$$

и условно принимаем, что $0^0 = 1$).

Функция $\varphi(z, w)$ аналитическая в $\left\{ \operatorname{Re} z < \ln \frac{r}{R}, \operatorname{Re} w < \ln \frac{t}{T} \right\}$. Следовательно, если $R < r, T < t$, то $\varphi(z, w)$ аналитична в начале координат. Отсюда заключаем ⁽²⁾, что $\varphi(z, w) \equiv 0$, т. е. $v_{kl} = 0, k, l = 0, 1, 2, \dots$, и полнота системы $\{F_{m,n}(z, w)\}$ в $\bar{A}_{r/R, t/T}$ доказана. Используя условия (1), можно легко установить и полноту системы функций (4) в пространстве $\bar{A}_{R, T}$. Заметим, что при условиях настоящей теоремы система функций $\left\{ \frac{\partial f^{m+n}(z, w)}{\partial z^m \partial w^n} \right\}$ также является полной в $\bar{A}_{R, T}$. Полнота этой системы функций в бигебриллине с равными радиусами сходимости была другим способом установлена С. А. Ереминым ⁽³⁾.

Теорема 4. Если функция $f(z, w) = \sum_{k,l=0}^{\infty} a_{kl} z^k w^l \in A_{R, T}$, причем $a_{m0} = a_{0n} = 0, m, n = 1, 2, \dots$, а прочие коэффициенты a_{kl} отличны от нуля, то функции

$$f_{m,n}(z, w) = \sum_{k,l=0}^{\infty} a_{km, ln} z^{km} w^{ln}, \quad m, n = 1, 2, \dots, \quad (6)$$

образуют в $A_{R, T}$ полную систему.

Доказательство. Надо доказать, что бесконечная система линейных однородных уравнений

$$v_{00} + \sum_{p=1}^{\infty} [a_{pm, n} v_{pm, n} + a_{(p-1)m, 2n} v_{(p-1)m, 2n} + \dots + a_{m, pn} v_{m, pn}] = 0, \quad (7)$$

$$m, n = 1, 2, \dots,$$

в пространстве $\bar{A}_{1/R, 1/T}$ имеет только нулевое решение. Очевидно, $v_{00} = 0$. Если четырехмерную матрицу M системы линейных уравнений, определяющих остальные неизвестные v_{rs} , можно представить в виде произведения

диагональной матрицы $M_0 = \{a_{r,s}\}$ на матрицу N , (m,n) -й столбец которой имеет следующий вид: элементы этого столбца ζ_{ij} равны единице, если m есть делитель i , а n — делитель j , и равны нулю, если одно из чисел i и j не делится соответственно на m и n . Матрица N имеет единственную обратную матрицу N^{-1} , элементы d_{ij} $(1,1)$ -го столбца которой вычисляются по правилу $d_{ij} = \mu(i)\mu(j)$, где μ — функция Мебиуса; а (m,n) -й столбец матрицы N^{-1} получается чередованием строчек и колонок $(1,1)$ -го столбца с $(m-1)$ строчками нулей и $(n-1)$ колонками нулей. Таким образом, матрица M также имеет единственную обратную матрицу, а следовательно, система линейных уравнений (7) имеет в $\bar{A}_{1/R,1/T}$ только нулевое решение, что и доказывает полноту в $A_{R,1}$ системы функций (6).

Теорема 5. Если $f(z, w) \in A_{1,1}$ и обладает свойствами:

$$\begin{aligned} f(0, 0) &= 0; & \frac{\partial^m f(0, 0)}{\partial z^m} &= 0, \quad m = 1, 2, \dots; \\ \frac{\partial^n f(0, 0)}{\partial w^n} &= 0, \quad n = 1, 2, \dots; & \frac{\partial^2 f(0, 0)}{\partial z \partial w} &= 1, \end{aligned}$$

то система аналитических функций

$$1, f(z^m, w^n), \quad m, n = 1, 2, \dots,$$

полна в $A_{1,1}$.

Заметим, что полнота системы аналитических функций $\{f(z^q)\}$ в единичном круге установленная И. И. Ибрагимовым ⁽⁴⁾ при помощи интерполяционных методов, получена им при условиях $f(0) = 1$, $f'(0) = 1$. При переходе к функциям двух переменных потребовалось ввести специфические для таких функций ограничения, именно, равенство нулю всех несмешанных частных производных $f(z, w)$.

Ростовский-на-Дону государственный
университет

Поступило
5 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. С. Литвинчук, М. Г. Хапланов, Усп. матем. наук, 12, в. 4 (76) (1957).
² Б. А. Фукс, Теория аналитических функций многих комплексных переменных, М. — Л., 1948, стр. 36. ³ С. А. Еремин, Укр. матем. журн., 8, № 4 (1956).
⁴ И. Н. Ибрагимов, Изв. АН СССР, сер. матем., 11, № 1 (1947).

Л. Д. МЕШАЛКИН

ОДИН СЛУЧАЙ ИЗОМОРФИЗМА СХЕМ БЕРНУЛЛИ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 15 V 1959)

Пусть M — пространство бесконечных в обе стороны последовательностей $\{x_n\}$ ($x_n = 1, \dots, k$; $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$). Введем в M меру, положив для произвольных $l > 0$, n_u, i_u , ($u = 1, \dots, l$; $i_u = 1, \dots, k$; $n_u \neq n_{u'}$ и $u \neq u'$)

$$\mu(A_{n_1}^{i_1} \dots A_{n_l}^{i_l}) = q_{i_1} \dots q_{i_l},$$

где $A_{n_u}^{i_u} = \{\{x_n\}: x_{n_u} = i_u\}$; $\sum_{i=1}^k q_i = 1$. Положим $T\{x_n\} = \{x_{n+1}\}$. Известно (3), что T есть автоморфизм пространства M . Пространство M с определенным на нем автоморфизмом T будем называть $(q_1 \dots q_k)$ -схемой Бернулли. Многими авторами схемы Бернулли использовались как пример транзитивных автоморфизмов с непрерывным спектром. Все эти схемы имеют (см. (3)) одинаковый счетнократный лебеговский спектр.

А. Н. Колмогоров заметил (1, 2, 4), что энтропия $h = - \sum_{i=1}^k q_i \log q_i$ является новым метрическим инвариантом. Не исключена возможность, что энтропией и исчерпываются метрические инварианты схем Бернулли.

Ниже устанавливается в ряде частных случаев изоморфизм различных схем Бернулли с равной энтропией. Например, схемы Бернулли $(1/4, 1/4, 1/4, 1/4)$ и $(1/2, 1/8, 1/8, 1/8, 1/8, 1/8)$ оказываются изоморфными.

Для фиксированной $(q_1 \dots q_k)$ -схемы Бернулли построим непересекающиеся множества B_0^j , каждое из которых является суммой p^{m_j} множеств A_0^i равной меры, где p и $m_j \geq 0$ — целые числа, причем $\mu(\bigcup_j B_0^j) = 1$.

1. Пусть далее

$$\alpha = \sum_j m_j \mu(B_0^j). \quad (1)$$

Фактор-пространство $(q_1 \dots q_k)$ -схемы по разбиению с базисом $\{T^n B_0^j \equiv B_n^j; n = 0, \pm 1, \dots\}$ будем для краткости называть (p, α) -фактор-пространством M . Нашей целью является:

Теорема 1*. Все (p, α) -фактор-пространства M ;

а) сами являются схемами Бернулли с энтропией $h_{p, \alpha} = h - \alpha \log p$;

б) при равных p, α изоморфны по mod 0.

Из теоремы 1 непосредственно следует:

Теорема 2. Все $(q_1 \dots q_k)$ -схемы Бернулли с равной энтропией и q_i

такие, что $q_i = \frac{1}{p^{k_i}}$, где p и k_i целые, изоморфны по mod 0.

* По поводу терминологии см. (3).

Заметим сразу же, что перенести развиваемые ниже методы доказательства изоморфизма на произвольные схемы Бернулли с равной энтропией или даже на схемы Бернулли с равной энтропией и рациональными q_i не удастся, хотя в отдельных частных случаях это нетрудно сделать.

Утверждение а) теоремы 1 очевидно. Докажем утверждение б).

Пусть N и \hat{N} — два (p, \times) -фактор-пространства M с базисами $\{B_n^i\}$ и $\{\hat{B}_n^i\}$ соответственно. В силу определения B_0^i и \hat{B}_0^i как суммы соответственно p^{m_i} и $p^{\hat{m}_i}$ множеств A_0^i равной меры совокупность множеств B_0^i и совокупность множеств \hat{B}_0^i можно разбить на равное число непересекающихся групп таким образом, чтобы выполнялись следующие условия:

$$a1) \mu \left(\bigcup_{u \in \mathfrak{U}_i} B_0^u \right) = \mu \left(\bigcup_{u \in \hat{\mathfrak{U}}_i} \hat{B}_0^u \right), \text{ где } \mathfrak{U}_i (\hat{\mathfrak{U}}_i) — совокупность индексов$$

таких, что B_0^u (\hat{B}_0^u) входит в i -ю группу, состоящую из множеств B_0^i (\hat{B}_0^i);

a2) для всякого i хотя бы одно из множеств \mathfrak{U}_i и $\hat{\mathfrak{U}}_i$ состоит не более чем из одного индекса;

a3) из $u \in \mathfrak{U}_i$ ($\hat{\mathfrak{U}}_i$) следует, что

$$\mu(B_0^u) = p^{k_{i,u}} \mu \left(\bigcup_{v \in \mathfrak{U}_i} B_0^v \right) \quad \left(\mu(\hat{B}_0^u) = p^{-\hat{k}_{i,u}} \mu \left(\bigcup_{v \in \hat{\mathfrak{U}}_i} \hat{B}_0^v \right) \right),$$

где $k_{i,u}, \hat{k}_{i,u} \geq 0$ целые. Пусть такое разбиение произведено. Перенумеруем события B_0^u . Если $u \in \mathfrak{U}_i$ и \mathfrak{U}_i состоит из одного индекса, то B_0^u обозначим B_0^i . Если \mathfrak{U}_i состоит более чем из одного индекса, то, согласно a3), \mathfrak{U}_i можно, в свою очередь, разбить на p непересекающихся групп \mathfrak{U}_{ij} , $j = 1, \dots, p$, таких, что $p \mu \left(\bigcup_{u \in \mathfrak{U}_{ij}} B_0^u \right) = \mu \left(\bigcup_{u \in \mathfrak{U}_i} B_0^u \right)$. Если $u \in \mathfrak{U}_{ij}$ и \mathfrak{U}_{ij}

состоит из одного индекса, B_0^u обозначим B_0^{ij} . Если \mathfrak{U}_{ij} состоит более чем из одного индекса, то разбиваем \mathfrak{U}_{ij} на p непересекающихся групп \mathfrak{U}_{ijk} , $k = 1, \dots, p$, таких, что $p^2 \mu \left(\bigcup_{u \in \mathfrak{U}_{ijk}} B_0^u \right) = \mu \left(\bigcup_{u \in \mathfrak{U}_{ij}} B_0^u \right)$. Если $u \in \mathfrak{U}_{ijk}$ и

\mathfrak{U}_{ijk} состоит из одного индекса, то B_0^u обозначим B_0^{ijk} , и т. д. до тех пор, пока не будут перенумерованы все B_0^u . Определим $B_n^{ij\dots} = T^n B_0^{ij\dots}$. Аналогичным образом перенумеруем события \hat{B}_0^u и определим $\hat{B}_0^{ij\dots}$.

План дальнейшего доказательства. Мы построим в M счетную систему измеримых множеств $C_n^{i\dots}$ такую, что всевозможные конечные пересечения $C_n^{i\dots}$ будут образовывать мультипликативный базис N . Из построения $C_n^{i\dots}$ будет видно, что отображение

$$\bigcup_{u=1}^l C_{n_u}^{i_{u\dots}} \longleftrightarrow \bigcup_{u=1}^l \hat{B}_{n_k}^{i_{u\dots}}$$

является взаимно-однозначным мультипликативным, при котором соответствующие друг другу множества имеют одинаковые меры. Согласно (3) отсюда будет следовать, что N и \hat{N} изоморфны по mod 0.

Построение $C_n^{i\dots}$. Для всех i , для которых \mathfrak{U}_i состоит более чем из одного индекса, положим сразу

$$C_n^i = \bigcup_{l, j_1, \dots, j_l} B_n^{ij_1 \dots j_l}.$$

Для i , для которых \mathfrak{A}_i и $\hat{\mathfrak{A}}_i$ состоят из одного числа, положим

$$C_n^i = B_n^i.$$

Упорядочим пары целых чисел (n, m) , $n = 0, \pm 1, \dots, m \geq 0$, положив, $(n', m') < (n, m)$, если $n' < n$ или $n' = n$, но $m' < m$. При осуществлении события $\bigcup_{i_1 \dots i_r} B_n^{i_1 \dots i_r}$ будем говорить, что появилось r пар

$(1), (n, 2), \dots, (n, r)$, а при осуществлении $\bigcup_i B_n^i$, что появилась пара $(n, 0)$.

Множество $B_n^{i_1 \dots i_k}$ таких, что число индексов сверху превышает $k+1$ и на $(k+1)$ -м месте стоит индекс j , обозначим $D_{n,k}^j$. Пару чисел (n, m) будем называть u -й l -связанной (n -связанной) с $(l, 0)$, если (n, m) наибольшая (наименьшая) из всех пар (n', m') , $n' < l$ ($n' > l$), $m' \geq 1$, удовлетворяющих следующим двум условиям:

b1) (n', m') не l -связана (n -связана) ни с одной парой чисел $(l', 0)$ для $l' < l$ ($l' > l$);

b2) (n', m') не является u -й l -связанной (n -связанной) с $(l, 0)$ для $l' < l$.

Для $i, j_1 \dots j_k$, для которых $\hat{\mathfrak{A}}_{i, j_1 \dots j_k}$ состоит из одного индекса, определим $C_n^{i, j_1 \dots j_k}$ как событие, заключающееся в том, что:

c1) осуществилось B_n^i

c2) найдутся k пар (n_u, m_u) таких, что (n_u, m_u) является u -й l -связанной с $(n, 0)$, причем с каждой парой $(l, 0)$ l -связывается r пар (n, m) , ни одна из которых не осуществляется $\bigcup_{i, j_1 \dots j_r} C_n^{i, j_1 \dots j_r}$;

c3) осуществилось событие $\bigcap_{u=1}^k D_{n_u, m_u}^{i_u}$.

Лемма. Для любого $\hat{B}_n^{i, j_1 \dots j_k}$ событие $C_n^{i, j_1 \dots j_k}$ измеримо и $\mu(C_n^{i, j_1 \dots j_k}) = \mu(\hat{B}_n^{i, j_1 \dots j_k})$.

Событие $E_{n,k}$, заключающееся в том, что будет выполнено условие c2), можно представить в виде $E_{n,k} = \bigcup_{m < n} E_{n,k,m}$, где $E_{n,k,m}$ суть события, заключающиеся в том, что выполнено условие c2) и k -я l -связанная пара имеет вид (m, \dots) . $E_{n,k,m}$ измеримы. Пусть ξ_u — независимые случайные величины, принимающие значения v с вероятностью

$$q_v = \begin{cases} \mu\left(\bigcup_{i, j_1 \dots j_v} B_0^{i, j_1 \dots j_v}\right) & \text{для } v \geq 1, \\ \mu\left(\bigcup_i B_0^i\right) & \text{для } v = 0, \\ \mu\left(\bigcup_{i, j_1 \dots j_{|v|}} \hat{B}_0^{i, j_1 \dots j_{|v|}}\right) & \text{для } v \leq -1. \end{cases}$$

В силу (1) и a1 — 3) $\sum_v v q_v = 0$. Хорошо известно, что с вероятностью

для $\zeta_n = \sum_{u=1}^n \xi_u$ $\inf_n \zeta_n = -\infty$, откуда следует, что $\mu(E_{n,k}) = 1$, так как

каждое $E_{n,k,m}$ имеет меру, равную вероятности того, что ζ_n впервые достигнет или пересечет уровень $-k$ на $(n-m)$ -м шаге. Выбор (n_u, m_u) , $u = 1, \dots, k$, входящих в условия c2 — 3), производится так, что $D_{n_u, m_u}^1 = \dots = \mu(D_{n_u, m_u}^p)$, поэтому $\mu(C_n^{i, j_1 \dots j_k}) = p^{-k} \mu(B_n^i)$, что и требовалось доказать.

Для доказательства того, что совокупность $C_n^{i,\dots}$ является базисом N построим, аналогично тому как мы строили $C_n^{i,\dots}$, совокупность множеств $\tilde{B}_n^{i,\dots}$, только вместо множеств $B_n^{i,\dots}$, l -связанных пар, $\mathfrak{U}_{i,\dots}$ и $\hat{\mathfrak{U}}_{i,\dots}$ будем пользоваться соответственно множествами $C_n^{i,\dots}$, n -связанными парами $\hat{\mathfrak{U}}_{i,\dots}$ и $\mathfrak{U}_{i,\dots}$. Для $\tilde{B}_n^{i,\dots}$ справедлив соответствующий аналог леммы. Кроме того, очевидно, для $n_1 < n_2 < \dots < n_l$

$$\mu \left(\bigcap_{u=1}^l \tilde{B}_{n_u}^{i_u,\dots} \right) = \prod_{u=1}^l \mu (\tilde{B}_0^{i_u,\dots}).$$

Поэтому отображение $\tilde{B}_p^{i,\dots} \rightarrow B_n^{i,\dots}$ порождает автоморфизм N . Следовательно, $\{C_n^{i,\dots}\}$ является базисом N , что и требовалось доказать. Заметим что $\tilde{B}_n^{i,\dots} = B_n^{i,\dots}$ по mod 0.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Колмогоров, ДАН, 119, № 5 (1958). ² А. Н. Колмогоров, ДАН, 124, № 4 (1959). ³ В. А. Рохлин, Усп. матем. наук, 4, № 2 (30) (1949). ⁴ Я. Г. Синай, ДАН, 124, № 4 (1959).

П. Е. СОБОЛЕВСКИЙ

НЕСТАЦИОНАРНЫХ УРАВНЕНИЯХ ГИДРОДИНАМИКИ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 14 V 1959)

1. В ряде работ ⁽¹⁻⁶⁾ изучались различные типы обобщенных решений задачи

$$\begin{aligned} U_t - \nu \Delta U + u_k U'_{x_k} &= \text{grad } p(t, x) + f(t, x), \quad \text{div } U = 0 \\ (0 < t \leq T, x \in \Omega); \\ U(0, x) &= U_0(x) \quad (x \in \Omega); \quad U(t, x) = 0 \quad (x \in \Gamma), \end{aligned} \quad (1)$$

где Ω — некоторая открытая область m -мерного пространства с границей Γ ; $U = (u_k)$, U_0 и f — определенные на $\Omega + \Gamma$ вектор-функции.

Следуя С. Г. Крейну ⁽³⁾ назовем решение задачи

$$U_t + \nu A U + P u_k U'_{x_k} = P f(t), \quad U(0) = U_0 \quad (2)$$

обобщенным решением задачи (1). Здесь P — оператор ортогонального проектирования в пространстве $L_2(\Omega)$ на подпространство H — замыкание множества гладких соленоидальных векторов, обращающихся в нуль на границе; A — фридриховское самосопряженное расширение в H оператора $-P\Delta$, первоначально определенного на множестве $H \cap \dot{W}_2^2$. Из уравнения (2) приходим, проектируя на H уравнение (1).

Для исследования задачи (2) перейдем к интегральному уравнению

$$\begin{aligned} U(t) &= \exp \{-t\nu A\} U_0 - \int_0^t \exp \{-(t-s)\nu A\} P u_k U'_{x_k} ds + \\ &+ \int_0^t \exp \{-(t-s)\nu A\} P f(s) ds. \end{aligned} \quad (3)$$

Нелинейные уравнения такого типа изучались М. А. Красносельским, С. Г. Крейном ⁽⁷⁾, а затем М. А. Красносельским, С. Г. Крейном и автором ^(8,9). Таким способом С. Г. Крейном и автором была доказана локальная теорема существования непрерывно дифференцируемого по t в смысле нормы L_2 решения задачи (2) в предположении, что $U_0 \in H \cap \dot{W}_2^2$, $f(t)$ непрерывно дифференцируема и $m = 2, 3$.

В настоящей статье при меньших ограничениях доказывается существование и единственность более слабого решения U этой задачи. Доказывается, что для любой функции $V \in H \cap \dot{W}_2^1$ справедливо тождество

$$\left(\int_{\Omega} UV dx \right)'_t + \nu \int_{\Omega} U'_{x_k} V'_{x_k} dx + \int_{\Omega} u_k U'_{x_k} V dx = \int_{\Omega} f V dx, \quad (4)$$

связывающее на связь между решениями задач (1) и (2): гладкие (по t и x) решения этих задач совпадают.

В случае $m = 2$ устанавливается нелокальная теорема существования. При этом получается более сильный чем в ⁽⁶⁾ результат и меньших чем в ⁽⁶⁾ ограничениях. Наконец, исследуется корректность

задачи (2), устойчивость ее решений при $t \rightarrow \infty$ и приближенные методы построения решений.

2. Действующий в L_2 оператор $-\Delta \equiv -\partial^2/\partial x_i \partial x_i$, определенный на \dot{W}_2^0 , положительно-определен и самосопряжен.

Лемма 1. При любых $0 < \alpha < m/2$ справедлива формула

$$(-\Delta)^{-\alpha} \mathbf{V}(x) = \int_{\Omega} [K_{\alpha} |x - y|^{2\alpha - m} - W_{\alpha}(x, y)] \mathbf{V}(y) dy. \quad (5)$$

Функция $W_{\alpha}(x, y)$ непрерывна по совокупности $x, y \in \Omega$ и удовлетворяет неравенствам

$$0 \leq W_{\alpha}(x, y) \leq K_{\alpha} |x - y|^{2\alpha - m}. \quad (6)$$

Доказательство. Сначала показывается, что

$$(-\Delta)^{-\alpha} \mathbf{V}(x) = \int_0^{\infty} \left[\int_{\Omega} G(x, y; t) \mathbf{V}(y) dy \right] t^{\alpha-1} dt \cdot \frac{1}{\Gamma(\alpha)},$$

где $G(x, y; t)$ — функция Грина уравнения теплопроводности, соответствующая первой краевой задаче ⁽¹⁰⁾; затем меняется порядок интегрирования. Неравенство (6) следует из принципа максимума.

Применяя к формуле (5) точную теорему С. Л. Соболева ⁽¹¹⁾, мы установим, в какие точно пространства L_p из пространств L_q ограниченно действуют операторы $(-\Delta)^{-\alpha}$ (или их замыкания $\overline{(-\Delta)^{-\alpha}}$).

Лемма 2. Справедливы неравенства *

$$\|A^{1/2^n} \mathbf{U}\| \geq \|(-\Delta)^{1/2^n} \mathbf{U}\|, \quad n = 1, 2, \dots, \quad \mathbf{U} \in D(A^{1/2^n}). \quad (7)$$

Доказательство. Так как A — фридриховское расширение $-P\Delta$, то $\|A^{1/2} \mathbf{U}\| = \|(-\Delta)^{1/2} \mathbf{U}\| \geq \|P(-\Delta)^{1/2} \mathbf{U}\|$. Пусть \tilde{A} — фридриховское расширение оператора $P(-\Delta)^{1/2}$. Тогда $\|\tilde{A}^{1/2} \mathbf{U}\| = \|(-\Delta)^{1/4} \mathbf{U}\|$, и из неравенства $\|A^{1/2} \mathbf{U}\| \geq \|\tilde{A} \mathbf{U}\|$ следует (в силу теоремы Гайнца ⁽¹³⁾), что $A^{1/4} \mathbf{U} \geq \|\tilde{A}^{1/2} \mathbf{U}\| = \|(-\Delta)^{1/4} \mathbf{U}\|$ и т. д.

Из (7) следует, что $\|(-\Delta)^{1/2^n} A^{-1/2^n}\|_{H \rightarrow L_2}$ и $\|A^{-1/2^n} P(-\Delta)^{1/2^n}\|_{L_2 \rightarrow H}$ конечны (≤ 1). Применяя лемму 1, мы установим тогда, в какие точно пространства L_p из H ограниченно действуют операторы $A^{-1/2^n}$.

3. Предположим, что $\mathbf{U}_0 \in D(A^{1/2})$ и $\|\mathbf{f}(t)\|^2$ интегрируема на некотором конечном сегменте $[0, T]$.

Заметим, что $D(A^{1/2}) = H \cap \dot{W}_2^1$ и что нормы $\|A^{1/2} \mathbf{U}\|$ и $\|\mathbf{U}\|_{W_2^1}$ эквивалентны. В уравнении (3) сделаем замену $\mathbf{U} = A^{-1/2} \mathbf{V}$ и перепишем его в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{V}(t) = & - \int_0^t A^{1/2+\alpha} \exp\{-(t-s)\nu A\} \overline{A^{-\alpha} P(-\Delta)^{\alpha} (-\Delta)^{-\alpha}} \times \\ & \times \left(A^{-1/2} V_k \cdot \frac{\partial}{\partial x_k} A^{-1/2} \mathbf{V} \right) ds + \\ & + A^{1/2} \int_0^t \exp\{-(t-s)\nu A\} P \mathbf{f}(s) ds + \exp\{-t\nu A\} A^{1/2} \mathbf{U}_0, \quad \alpha = \frac{1}{2^n}. \end{aligned} \quad (8)$$

Пусть $n = 2$, если $m = 3$, и $n \geq 2$, если $m = 2$. Из лемм 1 и 2 следует, что при достаточно малых t у этого уравнения существует един-

* Автором ранее ⁽¹²⁾ для всех $\alpha \in (0, 1/2)$ было установлено более слабое неравенство

$$\|(-\Delta)^{\alpha} \mathbf{U}\| \leq C(\alpha, \varepsilon) \|A^{\alpha+\varepsilon} \mathbf{U}\| \quad (\varepsilon > 0). \quad (7')$$

венное решение, которое может быть найдено методом последовательных приближений. Отсюда вытекает (см. (9)):

Теорема 1. Существует определенное на некотором сегменте $[0, t_0]$ единственное решение задачи

$$(A^{-\alpha} U)'_t + A^{1-\alpha} U + \overline{A^{-\alpha} P} u_k U'_{x_k} = A^{-\alpha} P f(t), \quad U(0) = U_0. \quad (9)$$

Функция $A^{1/2} U(t)$ непрерывна, а $A^{-\alpha} U(t)$ абсолютно непрерывна в H . Функции $\|(A^{-\alpha} U)'_t\|^2$, $\|A^{1-\alpha} U\|^2$ интегрируема по Лебегу. Справедливо тождество (4).

4. Из (9) следует, что $\|U(t)\| \leq \|U_0\| + \int_0^t \|f(s)\| ds$ и что

$$\varphi(t) \equiv \int_0^t \|A^{1/2} U(s)\|^2 ds \leq \int_0^t \|f(s)\| \cdot \|U_0\| ds + \int_0^t \|f(s)\| \left[\int_0^s \|f(\tau)\| d\tau \right] ds. \quad (10)$$

Тогда из (3) и лемм 1 и 2 вытекает, что

$$\int_1^t \|A^{1/2} U(s)\| ds \leq C(\Omega) \nu^{-1} \left[\|U_0\| + \int_0^t \|f(s)\| ds + \varphi(t) \right]. \quad (11)$$

Пусть теперь $m=2$. Тогда, в силу лемм 1 и 2,

$$\|\overline{\Delta^{-1/4}}(u_k U'_{x_k})\| \leq C(\Omega) \|A^{1/4} U\| \cdot \|A^{1/2} U\|. \quad (1)$$

Это позволяет (с помощью (3)) получить неравенства

$$\|A^{1/4} U\| \leq \phi(t) + C(\Omega) 2^{-1} \nu^{-1/2} \left[\int_0^t \|A^{1/4} U\|^2 \|A^{1/2} U\|^2 ds \right]^{1/2}, \quad (12)$$

$$\|A^{1/2} U\| \leq \Theta(t) + C(\Omega) \nu^{-3/4} \int_0^t (t-s)^{-3/4} \|A^{1/4} U\| \cdot \|A^{1/2} U\| ds, \quad (13)$$

$$\phi(t) = \|A^{1/4} U_0\| + \left\| A^{1/4} \int_0^t \exp\{-(t-s)\nu A\} P f(s) ds \right\|,$$

$$\Theta(t) = \|A^{1/2} U_0\| + \left\| A^{1/2} \int_0^t \exp\{-(t-s)\nu A\} P f(s) ds \right\|.$$

Из (12) следует, что

$$\|A^{1/4} U\| \leq \sqrt{2} \phi(t) \exp\{C^2(\Omega) (4\nu)^{-1} \phi(t)\}. \quad (14)$$

Наконец, применяя к (13) оценки (10), (11) и (14), получим априорную оценку для $\|A^{1/2} U\|$. Следовательно, справедлива:

Теорема 2. Если $m=2$, то решение задачи (9) существует при тех $t \geq 0$.

5. Корректность задачи (2) устанавливает:

Теорема 3. Пусть $U^{(1)}(t)$ и $U^{(2)}(t)$ — решения задачи (2), соответствующие начальным условиям $U_0^{(1)}$ и $U_0^{(2)}$ и правым частям $f^{(1)}(t)$ и $f^{(2)}(t)$. Тогда имеют место неравенства

$$\begin{aligned} & \|U^{(1)}(t) - U^{(2)}(t)\| \leq \exp\{C(\Omega) \nu^{-1} \alpha(t)\} \times \\ & \times \left[\|U_0^{(1)} - U_0^{(2)}\| + \int_0^t \|f^{(1)}(\tau) - f^{(2)}(\tau)\| \exp\{-C(\Omega) \nu^{-1} \alpha(\tau)\} d\tau \right]; \quad (15) \end{aligned}$$

$$\|A^{1/2}[U^{(1)}(t) - U^{(2)}(t)]\| \leq C(\Omega) \exp\{C(\Omega, q) \nu^{-\frac{q^2}{1+q}} \beta^q(t) \gamma(t)\} \times \\ \times \left[\|A^{1/2}(U_0^{(1)} - U_0^{(2)})\| + \left(\int_0^t \|f^{(1)}(\tau) - f^{(2)}(\tau)\|^2 d\tau \right)^{1/2} \nu^{-1/2} \right]. \quad (16)$$

Здесь

$$\alpha(t) = \min_i \int_0^t \|A^{1/2}U^{(i)}(\tau)\|^2 n\tau; \quad \beta(t) = \max_i \max_{0 \leq \tau \leq t} \|A^{1/2}U^{(i)}(\tau)\|;$$

$$\gamma(t) = \max_i \int_0^t \|A^{1/2}U^{(i)}(\tau)\| d\tau, \quad q = \frac{2^{n-1} + 1}{2^{n-1} - 1},$$

причем $n = 2$, если $m = 3$, и $n \geq 2$, если $m = 2$.

6. Пусть $m = 2$. Приведем предложения об устойчивости решений задачи (2) при $t \rightarrow \infty$.

Теорема 4. Если $\int_0^\infty \|f(s)\| ds < \infty$, то $\lim_{t \rightarrow \infty} \|U(t)\| = 0$. Если, кроме

того, $\int_0^t \|f(s)\|^2 ds < \infty$, то $\lim_{t \rightarrow \infty} \|A^{1/2}U(t)\| = 0$.

Более общо, пусть $\int_0^\infty \|f(s) - f_0\| ds < \infty$ при некотором $f_0 \in L_2$. Тогда при $\nu < [C(\Omega)\|f_0\|]^{-1}$ существует $\lim_{t \rightarrow \infty} U(t) = U_0$, который является при

любом $\alpha = \frac{1}{2^n}$, $n = 1, 2, \dots$, решением стационарного уравнения $\nu A^{1-\alpha}U +$

$+ \overline{A^{-\alpha}Pu_k} U'_{x_k} = \overline{A^{-\alpha}Pf_0}$. Если, кроме того, $\int_0^\infty \|f(s) - f_0\|^2 ds < \infty$, то

$\lim_{t \rightarrow \infty} \|A^{1/2}[U(t) - U_0]\| = 0$.

7. Отметим, наконец, что решение задачи (2) может быть найдено методом последовательных приближений, сходящимся на достаточно малом сегменте $[0, t_0]$. Если $m = 2$, то последовательные приближения сходятся к решению при любом t . Сказанное относится и к методу Бубнова — Галеркина (см. (12)).

Автор выражает благодарность М. А. Красносельскому и С. Г. Крейн за внимание к настоящей работе.

Воронежский сельскохозяйственный институт

Поступило
13 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Hopf, Math. Nachr., 4 (1950—1951). ² J. Leray, J. Math. Pures et Appl., s. IX, 12, 1 (1933); s. IX, 13, 331 (1934); Acta Math., 63, 193 (1934). ³ С. Г. Крейн, ДАН, 93, № 6 (1953); Усп. матем. наук, 12, в. 1 (73) (1957). ⁴ А. А. Киселев, ДАН, 100, № 5 (1955); 106, № 3 (1956). ⁵ А. А. Киселев, О. А. Ладыженская, Изв. АН СССР, сер. матем., 29, 655 (1957). ⁶ О. А. Ладыженская, ДАН, 123, № 3 (1958). ⁷ М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, Тр. 3-го Матем съезда, 3, 73, 1958. ⁸ М. А. Красносельская, С. Г. Крейн, П. Е. Соболевский, ДАН, 112, № 6 (1957). ⁹ П. Е. Соболевский, ДАН, 116, № 5 (1957). ¹⁰ А. Н. Тихонов, Бюлл. Моск. унив., 1 (1938). ¹¹ С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. ¹² П. Е. Соболевский, Диссертация, Ленингр. гос. унив., 1958. ¹³ E. Heinz, Math. Ann., 123, 415 (1951).

Г. С. ЦЕЙТИН

АЛГОРИФМИЧЕСКИЕ ОПЕРАТОРЫ В КОНСТРУКТИВНЫХ ПОЛНЫХ
СЕПАРАБЕЛЬНЫХ МЕТРИЧЕСКИХ ПРОСТРАНСТВАХ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 14 V 1959)

При конструктивном построении математики часто приходится рассматривать объекты, задаваемые посредством некоторых алгоритмов, операторы над такими объектами. В настоящей заметке рассматриваются свойства таких операторов. Излагаемые здесь результаты являются обобщением результатов из (4). Используются понятия, обозначения сокращения из (3), в частности понятие конструктивного действительного числа (КДЧ), причем сложение и умножение КДЧ, отношения неравенства между ними, а также отношения равенства и неравенства между КДЧ и рациональными числами будем считать определенными естественным образом. Буквы d, e, l, m, n, x, y всюду будут играть роль переменных, принимающих натуральные значения. Вместо частично-рекурсивной функции (ЧРФ) от n переменных будем писать сокращенно ЧРФ $_n$ и вместо рекурсивной функции (ОРФ) от n переменных ОРФ $_n$. Для всякого e без $\{e\}$ обозначается ЧРФ $_1$, определяемая условным равенством $\rho(m) \simeq \Phi_1(e, m)$, где Φ_1 — универсальная ЧРФ (1), стр. 304).

Конструктивным метрическим пространством* A будем называть систему, состоящую из одноместного предиката Π от натуральных чисел и ЧРФ $_2$ ρ , таких что для любых l, m, n : 1) если $\Pi(m)$ и $\Pi(n)$, то $\rho(m, n)$ имеет смысл и $\rho(m, n)^{**}$ есть КДЧ; 2) если $\Pi(m)$, то $\rho(l, m)^{**} = 0$; 3) если $\Pi(l)$, $\Pi(m)$ и $\Pi(n)$, то $\rho(m, n)^{**} \leq \rho(l, m)^{**} + \rho(l, n)^{**}$. Говорим, что x есть элемент A (x из A , $x \in A$), если $\Pi(x)$. Если x, y — элементы A , то $\rho(x, y)^{**}$ называем расстоянием в A между x и y ; называем x и y эквивалентными в A , если расстояние между ними равно нулю. Сферой называем упорядоченную пару $\langle x, n \rangle$, где $x \in A$; пишем $y \in \langle x, n \rangle$, если $y \in A$ и $\rho(y, x)^{**} < 2^{-n}$. Конструктивной последовательностью элементов A (КПЭ) называем такую последовательность элементов A φ , что $\varphi(n) \in A^{**}$ при любом n . КПЭ φ называем регулярно сходящейся последовательностью элементов (РПЭ), если для любых натуральных m и n из $m \leq n$ следует, что $\rho(\varphi(m), \varphi(n))^{**} \leq 2^{-m}$. Называем пространство A полным, если существует такая ЧРФ $_1$ γ , что для всякого e , если $\{e\}$ есть РПЭ, то $\gamma(e)$ имеет смысл, $\gamma(e) \in A$ и для любого m будет $\rho(\{e\}(m), \gamma(e))^{**} \leq 2^{-m}$. КПЭ β называем плотной в A , если существует такая ЧРФ $_2$ α , что для любых x и m , если $x \in A$, то $\alpha(x, m)$ имеет смысл и $\beta(\alpha(x, m)) \in \langle x, m \rangle$. Называем A сепарабельным, если существует КПЭ, плотная в A .

ЧРФ $_1$ Ψ называется алгоритмическим оператором из метрического пространства A в метрическое пространство B , если для всякого x из A , для которого $\Psi(x)$ имеет смысл, будет: 1) $\Psi(x) \in B$ и 2) для

* Введение такого понятия предложено Н. А. Шаниным.

* Формула, в которой роль предиката играет один из знаков $=, \leq, \in, \perp, \Delta$, означает утверждение об осмысленности ее обеих частей.

всякого y из A , эквивалентного x в A , $\Psi(y)$ тоже имеет смысл и $\Psi(x)$ и $\Psi(y)$ эквивалентны в B . ЧРФ₂, определяющую расстояние в B , будем обозначать через ρ_1 .

Теорема 1. Пусть Ψ есть алгорифмический оператор из конструктивного полного сепарабельного метрического пространства A в конструктивное метрическое пространство B . Тогда можно построить такие ЧРФ₂ a, b, c , что: 1) для любых d и n , если $a(d, n)$ имеет смысл, то $a(d, n) \in A$; если $b(d, n)$ имеет смысл, то $b(d, n) \in B$; 2) для любых x из A и любых d и n , если $x \in \langle a(d, n), c(d, n) \rangle$ и $\Psi(x)$ имеет смысл, то $\rho_1(\Psi(x), b(d, n))^* \leq 2^{-d}$, и 3) для любого x из A , если $\Psi(x)$ имеет смысл, то по всякому d найдется такое n , что $x \in \langle a(d, n), c(d, n) \rangle$.

Наметим путь доказательства этой теоремы. Предполагаем условия теоремы выполненными. Для простоты считаем d фиксированным. Если $x \in B$ и $y \in B$, то пишем $x \perp y$, когда $\rho_1(x, y)^* < 2^{-d}$, и $x \triangle y$, когда $\rho_1(x, y)^* > 2^{-d}$. Отношения \perp и \triangle продолжим до рекурсивно перечислимых. Будем пользоваться следующими функциями из ⁽³⁾: ОРФ₂ i (см. ⁽³⁾, стр. 318) и функциями u, v, w , определенными через t (см. ⁽³⁾, стр. 334). Будем называть число l непределельным, если $u(l)$ имеет смысл и предельным в противном случае.

1⁰. Если φ есть ЧРФ₁ и $\varphi(l)$ имеет смысл для любого предельного l , то существует такое непределельное l , что $\varphi(l)$ имеет смысл.

Пусть β есть КПЭ, плотная в A . Следующее утверждение представляет собой аналог теоремы А. А. Маркова (⁽³⁾, § 5. 5.1) и доказывается аналогично ей, с использованием 1⁰. Знак \triangleright обозначает любой из знаков \perp, \triangle .

2⁰. Пусть $x \in A, y \in B$ и $\Psi(x) \triangleright y$. Тогда по любому m найдется такое n , что $\rho(\beta(n), x)^* < 2^{-m}$ и $\Psi(\beta(n)) \triangleright y$.

Пусть S есть сфера. Будем говорить, что Ψ колеблется в S , если существуют такие x, y , что $x \in S, y \in S$ и $\Psi(x) \triangle \Psi(y)$. При помощи 2 доказываются следующие два утверждения.

3⁰. Если S есть сфера и Ψ колеблется в S , то существуют такие m, n , что $\beta(m) \in S, \beta(n) \in S$ и $\Psi(\beta(m)) \triangle \Psi(\beta(n))$.

4⁰. Если S есть сфера и существует такое x , что $x \in S$ и $\Psi(x)$ имеет смысл, то существует такое n , что $\beta(n) \in S$ и $\Psi(\beta(n))$ имеет смысл.

Утверждения 5⁰ и 6⁰ являются, соответственно, следствиями 3⁰ и 4⁰. Индекс i в последующем всюду принимает значения 1 и 2.

5⁰. Существуют такие ЧРФ₂ f_1 и f_2 , что $f_i(x, n)$, где $x \in A$ имеет смысл тогда и только тогда, когда Ψ колеблется в $\langle x, n \rangle$, и в этом случае $f_i(x, n) \in \langle x, n \rangle$ и $\Psi(f_1(x, n)) \triangle \Psi(f_2(x, n))$.

6⁰. Существует такая ЧРФ₂ g , что $g(x, n)$, где $x \in A$, имеет смысл тогда и только тогда, когда существует такое y , что $y \in \langle x, n \rangle$ и $\Psi(y)$ имеет смысл, и в этом случае $g(x, n) \in \langle x, n \rangle$ и $\Psi(g(x, n))$ имеет смысл.

Построим такую ЧРФ₂ s , что $s(e, m) = x$ тогда и только тогда, когда $x = \beta(\{e\}(m))$ и для всякого n , меньшего m , $\{e\}(n)$ имеет смысл и $\rho(\beta(\{e\}(n)), \beta(\{e\}(n+1)))^* < 2^{-n-1}$.

7⁰. Для всякого x из A существует такое e , что при всяком m будет $x \in \langle s(e, m), m \rangle$.

Строим две ЧРФ₃ h_i следующим образом: $h_i(e, l, m) \simeq s(e, m)$, если $v(l, m) = 1$, и $h_i(e, l, m) \simeq f_i(s(e, w(l, m)), w(l, m))$, если $v(l, m) = 0$. Строим две ОРФ₂ k_i так, чтобы для любых e, l, m было $\{k_i(e, l)\}(m) \simeq h_i(e, l, m)$. Пусть j есть такая ЧРФ₂, что $j(x, y)$, где $x \in B, y \in B$, имеет смысл тогда и только тогда, когда $x \perp y$. Определим ЧРФ₂ p условным равенством $p(e, l) \simeq j(\Psi(\gamma(k_1(e, l))), \Psi(\gamma(k_2(e, l))))$, где γ есть ЧРФ со свойствами, указанными в определении полноты пространства.

8⁰. Если x и e таковы, что $x \in A, \Psi(x)$ имеет смысл и $x \in \langle s(e, m), m \rangle$ при всяком m , а l — предельное, то $p(e, l)$ имеет смысл.

9⁰. Для любого e и любого предельного l , если $s(e, u(l))$ имеет смысл и Ψ колеблется в $\langle s(e, u(l)), u(l) \rangle$, то $p(e, l)$ не имеет смысла.

Построим ЧРФ_1 c , такую, что: 1) если при некотором неопределяемом выражении $p(e, l)$ имеет смысл, то $c(e)$ имеет смысл, и 2) если $c(e) = m$, то существует такое l , что $u(l) = m$ и $p(e, l)$ имеет смысл. Следующие два утверждения играют основную роль в доказательстве теоремы.

10°. Если x и e таковы, что $x \in A$, $\Psi(x)$ имеет смысл и $x \in \langle s(e, m), m \rangle$ и всяком m , то $c(e)$ имеет смысл. (Это следует из 8° и 1°.)

11°. Для любого e , если $s(e, c(e))$ имеет смысл, то Ψ не колеблется $\langle s(e, c(e)), c(e) \rangle$. (Это следует из 9°.)

Определим ЧРФ_1 a и b условными равенствами $a(e) \simeq s(e, c(e))$ и $b(e) \simeq \Psi(g(a(e), c(e)))$. Функции a, b, c — искомые: свойство 2) следует из 11° и 6°, а свойство 3) — из 7° и 10°.

Остановимся на некоторых применениях теоремы 1. Установим связь между эффективными операциями на множестве ОРФ ((⁶), стр. 316) и частично-рекурсивными операторами (ЧРО) ((¹), стр. 291).

Теорема 2. Пусть Φ есть эффективная операция на множестве ОРФ. Тогда существует такой ЧРО F , переводящий функцию одной переменной в функцию одной переменной, что, если φ есть ОРФ, $\Phi(\varphi) = \chi$ и $F(\varphi) = \phi$, то для любых m, n из $\chi(m) = n$ следует $\phi(m) = n$.

Эта теорема дает частичный ответ на вопрос, поставленный в (⁶); в частности, всякая эффективная операция, переводящая любую ОРФ в ОРФ, совпадает на множестве ОРФ с некоторым ЧРО. С другой стороны, как любезно сообщил автору А. А. Мучник, существует эффективная операция на множестве ОРФ, не совпадающая на нем ни с каким ЧРО.

Теорема 2 доказывается следующим образом. Рассмотрим метрическое пространство A , элементами которого являются те x , для которых $\{x\}$ есть ОРФ, причем расстояние между x и y равно расстоянию между $\{x\}$ и $\{y\}$ в беровском пространстве (²). A полно и сепарабельно. Пусть B — метрическое пространство, элементами которого являются любые натуральные числа, причем расстояние в B между x и y равно $|x - y|$. Возьмем, согласно определению эффективной операции, такую ОРФ f , что для любого e , если $\{e\}$ есть ОРФ, то $\Phi(\{e\}) = \{f(e)\}$. Строим ОРФ z такую, что для любых e, m будет $\{z(e)\}(m) \simeq \{e\}(m + 1)$ и определяем ЧРФ_1 Ψ условным равенством $\Psi(x) \simeq \{f(z(x))\}(\{x\}(0))$. Ψ есть алгоритмический оператор из A в B . Применение теоремы 1 к Ψ дает возможность построить ЧРО F с требуемыми свойствами.

Другое применение теоремы 1 связано с конструктивными функциями действительной переменной (КФДП), введенными в (³). КФДП F будем называть угловой, если существуют такие КДЧ X_0, X_1, X_2, P, Q, R , что $F(X)$ определено только для тех X , для которых $X_1 < X < X_2$, и для таких X выполняется равенство $F(X) = PX + Q|X - X_0| + R$. Говорим, что ОРФ φ является согласованной последовательностью угловых функций, если: 1) $\{\varphi(n)\}^\circ$ есть угловая КФДП при любом n и 2) для любых m, n и КДЧ X , если $\{\varphi(m)\}^\circ(X)$ и $\{\varphi(n)\}^\circ(X)$ определены, то $\{\varphi(m)\}^\circ(X) = \{\varphi(n)\}^\circ(X)$. КФДП F будем называть псевдополигональной, если существует такая согласованная последовательность φ угловых функций, что для любых КДЧ X и Y равенство $F(X) = F(Y)$ имеет место тогда и только тогда, когда существует такое n , что $\{\varphi(n)\}^\circ(X) = F(Y)$.

Теорема 3. Пусть F есть КФДП такая, что $F(X)$ определено хотя бы для одного КДЧ X . Тогда по любому n может быть построена такая псевдополигональная функция F_n , что для любого КДЧ X , для которого $F(X)$ определено, $F_n(X)$ также определено и $|F(X) - F_n(X)| < 2^{-n}$.

Следствие. Если F есть КФДП, X есть КДЧ и $F(X)$ определено, то по всякому n можно найти такое m , что, если Y есть КДЧ, $|Y - X| < 2^{-m}$ и $F(Y)$ определено, то $|F(Y) - F(X)| < 2^{-n}$.

Это следствие является усилением теоремы ((³), § 5.5.1) об отсутствии конструктивных разрывов у конструктивной функции. Теорема 3 выводит-

ся из теоремы 1 следующим образом. Рассматривается метрическое пространство A , элементами которого являются те x , для которых x^{**} есть КДЧ, причем расстояние между x и y равно $|x^{**} - y^{**}|$. Если h° есть КФДП, то h есть алгорифмический оператор из A в A , к которому и применяется теорема 1.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
13 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. К. Клини, Введение в метаматематику, 1957. ² А. В. Кузнецов, Б. А. Трахтенброт, ДАН, **105**, № 5, 897 (1955). ³ А. А. Марков, Тр. Математического института им. В. А. Стеклова АН СССР, **52**, 315 (1958). ⁴ Г. С. Цейтин, Тр. 3 Всесоюзного математического съезда, **1**, 1956, стр. 188. ⁵ J. Myhill, J. C. Shepherdson, Zs. f. math. Logik, **1**, H. 4, 310 (1955).

Бл. ДОЛАПЧИЕВ и Бл. СЕНДОВ

СИММЕТРИЧНОЕ ОБТЕКАНИЕ КРУГОВОГО ЦИЛИНДРА С ДВУМЯ ВИХРЯМИ ЗА НИМ. ТРАЕКТОРИИ ВИХРЕЙ И СОПРОТИВЛЕНИЕ ЦИЛИНДРА

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 17 IV 1959)

1. В настоящем сообщении дается точное решение рассмотренной ранее Флпем (1) и Рубахом (2) гидродинамической задачи цилиндр — вихревая пара в идеальной жидкости. До сих пор нам не были известны траектории вихрей за цилиндром, не было также удовлетворительного истолкования формы сопротивления в зависимости от положения вихревой пары по отношению к цилиндру. Предлагаемое решение дает вместе с результатами Флпем и Рубаха исчерпывающий анализ проблемы цилиндр — вихревая пара. При этом не рассматриваются вопросы о происхождении вихрей и о наличии других вихревых пар в случае обтекания цилиндра реальной жидкостью. Как известно,

$$F(z) = U\left(z + \frac{1}{z}\right) + \frac{\Gamma i}{2\pi} \ln \frac{(z - z_1)\left(z - \frac{1}{\bar{z}_1}\right)}{(z - \bar{z}_1)\left(z - \frac{1}{z_1}\right)} \quad (1)$$

где $F(z)$ — комплексным потенциалом системы цилиндр — вихревая пара; U — скорость невозмущенного потока; Γ — абсолютная величина циркуляции, остающейся постоянной; z_1 — аффикс вихря, лежащего над осью OX ; \bar{z}_1 — аффикс второго вихря; $z_3 = 1/\bar{z}_1$ и $z_4 = 1/z_1$ — аффиксы вихрей, симметричных первым двум относительно окружности. Определяя комплексную скорость $w(z_1) = (dF/dz)_{z=z_1} = u_1 - iv_1$, получаем для проекции скорости вихря z_1 выражения

$$u = \frac{dx}{dt} = U\left(1 - \frac{1}{r^2} + \frac{2y^2}{r^4}\right) + \frac{\Gamma y}{2\pi} \left\{ \frac{r^2 + 1}{R^2} - \frac{1}{r^2 - 1} - \frac{1}{2y^2} \right\}, \quad (2)$$

$$v = \frac{dy}{dt} = -2U \frac{xy}{r^4} - \frac{\Gamma x}{2\pi} \left\{ \frac{r^2 - 1}{R^2} - \frac{1}{r^2 - 1} \right\}, \quad R^2 = (r^2 - 1)^2 + (2y)^2,$$

индекс 1 отброшен. Искомые траектории вихрей определяются системой дифференциальных уравнений (2). Из условий $u = 0$, $v = 0$ Флпем получил геометрическое место точек (кривая Флппля, см. рис. 1)

$$\pm 2y = r - \frac{1}{r}, \quad (3)$$

в котором вихревая пара остается в покое, если в данном положении r) циркуляция вихрей Γ удовлетворяет условию

$$\Gamma = 4\pi y U \left(1 - \frac{1}{r^4}\right). \quad (4)$$

Фёппль, Рубах и др. считали условие (4) законом изменения циркуляции, при соблюдении которого вихревая пара имеет своей траекторией кривую Фёппля. На самом же деле в идеальной жидкости циркуляция вихрей постоянна, а условие (4) есть не что иное, как одно из условий равновесия вихревой пары на кривой (3).

2. Чтобы получить траектории вихревой пары в соответствии с принятой схемой, надо рассмотреть систему (2). После некоторых преобразований (2) сводится к системе

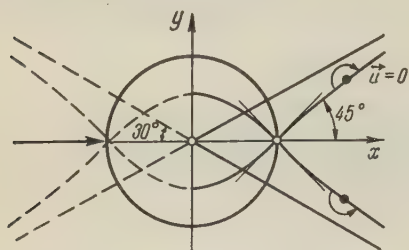


Рис. 1

$$\frac{dr^2}{dt} = U \frac{x}{y} \frac{r^2 - 1}{r^2} \frac{2yR^2 - ar^2(r^2 - 1)}{R^2},$$

$$\frac{dy}{dt} = -2U \frac{xy}{r^4(r^2 - 1)} \frac{(r^2 - 1)R^2 - 2ayr^4}{R^2},$$

$$(a = \frac{\Gamma}{2\pi U}).$$

Исключая dt и полагая $(r^2 - 1)^{-1} = \alpha$, $y^{-1} = \beta$, получаем для траектории вихрей дифференциальное уравнение

$$\frac{d\alpha}{d\beta} = -\frac{1}{2}(1 + \alpha) \frac{2(\beta^2 + 4\alpha^2) - a\beta^2(1 + \alpha)}{\beta(\beta^2 + 4\alpha^2) - 2a\alpha\beta^2(1 + \alpha)^2},$$

допускающее разделение переменных, с интегралом

$$\frac{1}{y^2} + \frac{4}{(r^2 - 1)^2} = Ce^{-\frac{4y}{a} \frac{r^2 - 1}{r^2}} \quad (r^2 = x^2 + y^2).$$

Последнее уравнение представляет собой двухпараметрическое семейство интегральных кривых (параметры a и $C > 0$). При заданном a чере

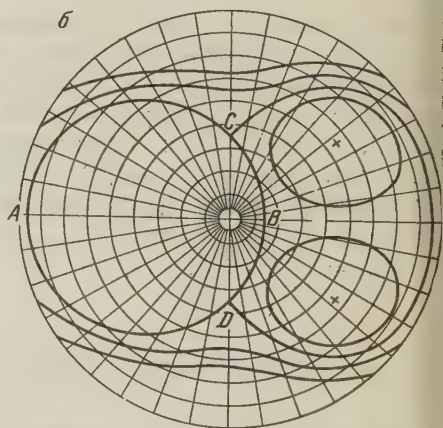
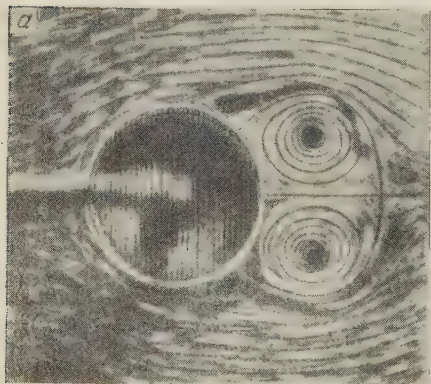


Рис. 2

каждую точку плоскости (квадранта) OXY проходит только одна интегральная кривая, если для этой точки $uv \neq 0$. Исследование дифференциального уравнения $dy/dx = v(x, y)/u(x, y)$ показывает, что оно имеет на кривой Фёппля (3) только одну особую точку и только одну особую точку на оси OY . Первая особая точка является «центром» (что соответствует вырожденной вихревой траекторией — положению вихревой пары в устойчивом равновесии), а вторая является «седлом» (соответствует неустойчивому равновесию вихрей).

Кроме замкнутых траекторий в окрестности центральной особой точки семейству кривых (7) относятся и незамкнутые траектории, каждая из которых обладает двумя горизонтальными асимптотами. Есть также незамкнутая траектория с одной горизонтальной асимптотой, которая является границей между замкнутыми и незамкнутыми траекториями.

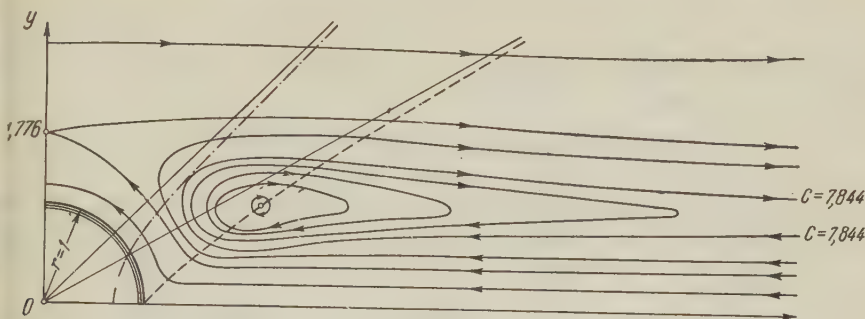


Рис. 3

На рис. 2а дана картина обтекания цилиндра — вихревая пара по Рубаху (линии тока при моментальной съемке), а на рис. 2б — экспериментально определенные положения вихревой пары в реальной жидкости (также по Рубаху). На рис. 3 приведены вихревые траектории, определенные нами согласно (7) для $a = 1,94$ и для различных значений постоянной интегрирования C . Легко показать, что вихри движутся по замкнутым траекториям в направлении своей циркуляции.

По остальным траекториям вихри движутся как показано на рис. 4. При этом в точках пересечения всех невырожденных траекторий с кривой Фёппля скорость движения вихрей отлична от нуля. Для других значений параметра a получаются аналогичные траектории. С уменьшением параметра a (циркуляции Γ) особые точки кривой (3) Фёппля и на оси OY перемещаются ближе к оси OX .

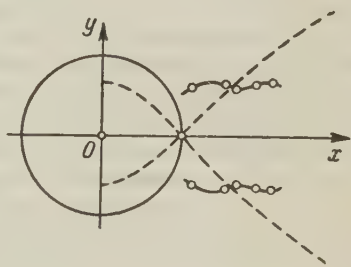


Рис. 4

3. Рассмотрим сопротивление цилиндра в присутствии вихревой пары (z_1, z_2) . Фёппль

первым нашел для этого сопротивления формулу $P_x = 6\pi\rho \frac{d}{dt}(C'\alpha')$, которая для $C' = \frac{\Gamma}{2\pi}$, $\alpha' = y \frac{r^2 - 1}{r^2}$ принимает вид

$$P_x = 3\rho \frac{d}{dt} \left\{ \Gamma_y \left(1 - \frac{1}{r^2} \right) \right\}. \quad (8)$$

Позднее, применяя метод Лагалли ⁽³⁾ для случая дискретных особенностей (вихрей) в течении жидкости, Мюллер ⁽⁴⁾ также нашел формулу сопротивления, которую можно свести к виду

$$P_x = 2\rho\Gamma v_1. \quad (9)$$

Однако Биклей ⁽⁵⁾ обратил внимание на тот факт, что формула Мюллера не точна, потому что она относится только к той части P_s сопротивления, которая соответствует сокращенному уравнению Бернулли для стационарного движения жидкости и этой формулой не учтена часть P_i сопротивления, соответствующая изменению потенциала со временем. Таким образом, действительная формула сопротивления по Биклею имеет вид

$$P_x = P_s + P_i = \rho \frac{\Gamma^2}{\pi} \frac{4r^2y^2 - (r^2 - 1)^2}{4y^2 + (r^2 - 1)^2} \frac{x}{r^4}. \quad (10)$$

Томотика и Сугавара ⁽⁶⁾ заметили, что для идентичности формул (8) и (10) надо, чтобы численный коэффициент при (8) был 2, а не 3 (ошибка, допущенная Фёпплем при вычислении комплексных интегралов), а с другой стороны, что циркуляцию Γ можно поставить перед знаком дифференцирования. С этим замечанием Томотика — Сугавары (8) принимает вид

$$P_x = 2\rho\Gamma \frac{d}{dt} \left\{ y \left(1 - \frac{1}{r^2} \right) \right\}. \quad (11)$$

Эти авторы показали также, что исправленную формулу (11) можно преобразовать к виду

$$P_x = 2\rho\Gamma (v_1 - v_3) \quad \left(v_3 = \frac{d}{dt} \frac{y}{r^2} \right). \quad (12)$$

Наконец, если в формуле (11) провести дифференцирование по времени t и принять во внимание значения величин u и v из (2), то получается формула (10) Биклея, а не формула (9) Мюллера, так как формулы (9) и (12) не тождественны.

Толкование формулы (8), данное Фёпплем, Мюллером и др., следующее: давление на цилиндр при его равномерном движении в жидкости можно определить из (8) по положению вихревой пары на кривой Фёппля и его изменению, так как циркуляцию, стоящую под знаком дифференцирования, можно, согласно соотношения (4), выразить через соответствующие положения вихревой пары. Как Фёппль, так и Мюллер добавляют при этом, что данные для применения формулы (8) Фёппля можно получить только на основании наблюдения за движением вихревой пары.

Мы видели, однако, что вихревая пара изменяет свое положение в соответствии с нашим уравнением (7), следовательно формула Биклея (10) вместе с (7) вполне определяет сопротивление цилиндра. Из (10) видно, что сопротивление исчезает при нахождении вихревой пары на кривой Фёппля, независимо от того, находится ли она там в покое или пересекает эту кривую с отличной от нуля скоростью. При этом сопротивление положительно, если вихревая пара находится вне этой кривой, и отрицательно, если вихри находятся внутри нее. При движении вихревой пары по произвольной траектории семейства (7) сопротивление цилиндра меняет свой знак при каждом пересечении кривой Фёппля.

Среднее сопротивление цилиндра при полном обходе вихря по замкнутой траектории (7) равно нулю, так как из (11) имеем (по А. Стоянову)

$$P_{cp} = \frac{2\rho\Gamma}{t_2 - t_1} \left\{ y_2 \left(1 - \frac{1}{r_2^2} \right) - y_1 \left(1 - \frac{1}{r_1^2} \right) \right\}. \quad (13)$$

«Тотальное» сопротивление цилиндра при незамкнутой дуге траектории является функцией концов дуги.

Что касается практического применения формулы (10) с использованием нашего уравнения траектории (7), то надо отметить, что (7) позволяет легко исключить неизвестную циркуляцию Γ . Таким образом, в формуле (10) для сопротивления остаются только координаты положения вихревой пары и постоянная интегрирования C . Конечно, определение этой константы можно провести экспериментальным путем и, таким образом, проверить применимость модели «цилиндр — вихревая пара» при различных практических задачах.

Математический институт
Софийского университета
София, Болгария

Поступило
10 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. F ö p p l, Sitzber. d. Bayer. Akad. d. Wiss. (1913). ² H. R u b a c h, Fortsch. Arb. aus d. Gebiet des Ingenieurwesens, 185 (1916). ³ M. L a g a l l y, Sitzber. d. Bayer. Akad. d. Wiss. (1922). ⁴ W. M ü l l e r, Zs. f. techn. Phys., 8, 62 (1927); Mathematische Strömungslehre, 1928. ⁵ W. G. B i c k l e y, Proc. Roy. Soc. London, A 119, 146 (1928). ⁶ S. T o m o t i k a, N. S u g a w a r a, Proc. Phys., Math. Soc. Japan, 20, № 6, 467 (1938).

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

А. Я. АЛЕКСАНДРОВ

**НЕКОТОРЫЕ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ РЕШЕНИЯМИ ПЛОСКОЙ
И ОСЕСИММЕТРИЧНОЙ ЗАДАЧ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ
ДЛЯ БЕСКОНЕЧНОЙ ПЛИТЫ**

(Представлено академиком Ю. Н. Работновым 28 II 1959)

Вопрос о связи между решениями плоской и осесимметричной задач теории упругости рассматривался в ряде работ (1-4). Однако метод получения решения осесимметричной задачи по известному решению соответствующей плоской пока не был найден. Настоящая работа посвящена построению такого метода для случая бесконечной плиты.

1. Пусть бесконечная плита находится в симметричном относительно плоскости YOZ плоском деформированном состоянии, вызванном действием вертикальных и горизонтальных нагрузок Q и P (рис. 1П). Путем вращения действующих на плиту нагрузок на угол π относительно оси OZ получим некоторое трансформированное осесимметричное состояние.

Можно показать (например, заменив нагрузки Q и P нагрузками, равномерно распределенными по элементарным площадкам типа заштрихованной на рис. 1П и учтя наложение, происходящее при повороте нагрузок), что нагрузкам Q и P , распределенным при плоском состоянии по двум линиям, параллельным оси OY , при трансформированном осесимметричном состоянии будут соответствовать нагрузки (см. рис. 2О*)

$$q(\rho) = \frac{2Q}{\sqrt{\rho^2 - a^2}}, \quad p(\rho) = \frac{2aP}{\rho \sqrt{\rho^2 - a^2}} \quad (\rho \geq a);$$

$$q(\rho) = p(\rho) = 0 \quad (\rho < a).$$
(1)

В случае, когда $Q = Q(a)$, $P = P(a)$ при $a_0 < a < \infty$ и $Q = P = 0$ при $0 < a < a_0$,

$$q(\rho) = \int_{a_0}^{\rho} \frac{2Q(a)}{\sqrt{\rho^2 - a^2}} da, \quad p(\rho) = \int_{a_0}^{\rho} \frac{2aP(a)}{\rho \sqrt{\rho^2 - a^2}} da \quad (\rho \geq a_0);$$

$$q(\rho) = p(\rho) = 0 \quad (\rho < a_0).$$
(2)

Напряжения трансформированного осесимметричного состояния определяются интегрированием

$$\sigma_{r0}^* = \int_0^{\pi} (\sigma_{x\pi} \cos^2 \theta + \sigma_{y\pi} \sin^2 \theta) d\theta, \quad \sigma_{z0}^* = \int_0^{\pi} \sigma_{z\pi} d\theta,$$
(3)

$$\sigma_{\theta 0}^* = \int_0^{\pi} (\sigma_{y\pi} \cos^2 \theta + \sigma_{x\pi} \sin^2 \theta) d\theta, \quad \tau_{rz0}^* = \int_0^{\pi} \tau_{xz\pi} \cos \theta d\theta.$$

Здесь $\sigma_{x\pi}(x, z)$, $\sigma_{y\pi}(x, z)$, ... — напряжения плоского состояния, $x = r \cos \theta$.

2. Пусть бесконечная плита находится в осесимметричном состоянии, вызванном действием вертикальных и радиальных нагрузок Q и P (рис. 10). Путем перемещения действующих на плиту нагрузок вдоль оси OY от $y = -\infty$ до $y = \infty$ получим некоторое трансформированное плоское состояние.

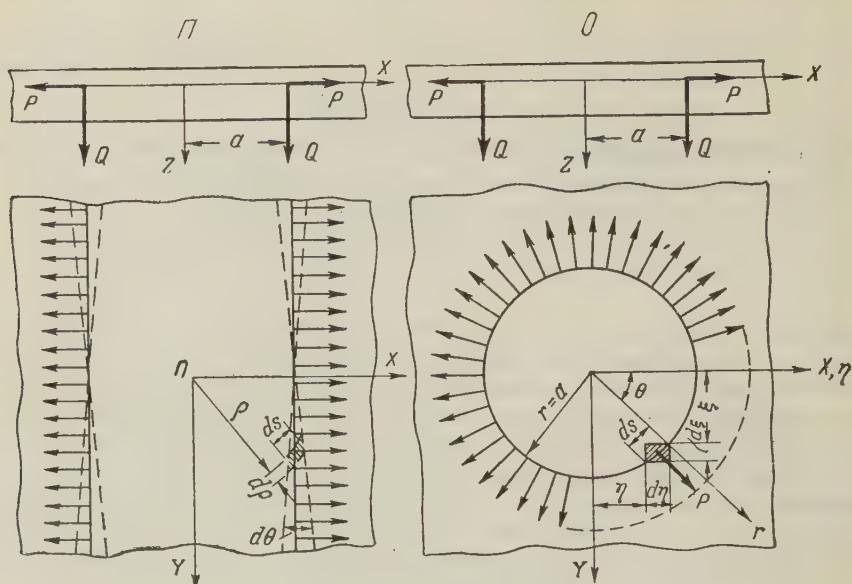


Рис. 1

Можно показать (например, заменив нагрузки Q и P нагрузками, равномерно распределенными по элементарным площадкам типа заштрихованной на рис. 10 и учтя наложение, происходящее при перемещении нагрузок), что нагрузкам Q и P , действующим при осесимметричном со-

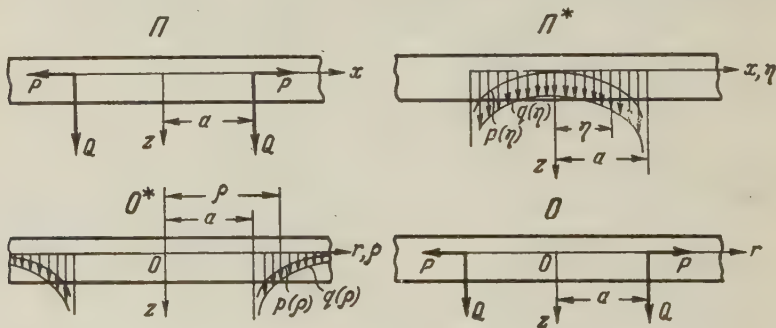


Рис. 2

стоянии по одной окружности, при трансформированном плоском состоянии будут соответствовать нагрузки (рис. 2П*)

$$q(\eta) = \frac{2aQ}{\sqrt{a^2 - \eta^2}}, \quad p(\eta) = \frac{2\eta P}{\sqrt{a^2 - \eta^2}} \quad (\eta \leq a);$$

$$q(\eta) = p(\eta) = 0 \quad (\eta > a).$$

В случае, когда $Q = Q(a)$, $P = P(a)$ при $0 < a < c$ и $Q = P = 0$ при $\infty > a > c$:

$$q(\eta) = \int_{\eta}^c \frac{2aQ(a)}{\sqrt{a^2 - \eta^2}} da, \quad p(\eta) = \int_{\eta}^c \frac{2\eta P(a)}{\sqrt{a^2 - \eta^2}} da \quad (\eta \leq c);$$

$$q(\eta) = p(\eta) = 0 \quad (\eta > c).$$

Напряжения трансформированного плоского состояния находятся интегрированием:

$$\sigma_{x\Pi}^* = \int_{-\infty}^{\infty} (\sigma_{r0} \cos^2 \theta + \sigma_{\theta 0} \sin^2 \theta) dy; \quad (6)$$

$$\sigma_{z\Pi}^* = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_{z0} dy; \quad (7)$$

$$\sigma_{y\Pi}^* = \int_{-\infty}^{\infty} (\sigma_{r0} \sin^2 \theta + \sigma_{\theta 0} \cos^2 \theta) dy; \quad (8)$$

$$\tau_{xz\Pi}^* = \int_{-\infty}^{\infty} \tau_{rz0} \cos \theta dy. \quad (9)$$

Здесь $\sigma_{r0}(r, z)$, $\sigma_{\theta 0}(r, z)$, ... — напряжения осесимметричного состояния $r^2 = x^2 + y^2$; $\cos \theta = x/r$; $\sin \theta = y/r$.

3. В случае действия нагрузок Q или P при осесимметричном состоянии по одной окружности зависимости между напряжениями этого и трансформированного осесимметричного состояний записываются на основании соотношений (1). (Например, $\sigma_{r0}^*(r, z, a) = \int_a^{\infty} \sigma_{r0}(r, z, \rho) \frac{2Q}{\sqrt{\rho^2 - a^2}} d\rho$.)

Эти зависимости приводятся к уравнениям Абеля.

В общем случае напряжения осесимметричного состояния при заданных нагрузках можно найти через одно из плоских состояний с трансформированной нагрузкой (см. пп. 4 и 5). Действие вертикальных и горизонтальных нагрузок будем рассматривать порознь (производя затем наложение), так как законы перехода от этих нагрузок к нагрузкам трансформированных состояний различны.

4. Зная нагрузки, действующие на плиту при плоском и при трансформированном плоском состояниях, найдем выражения напряжений последнего состояния $\sigma_{z\Pi}^*$, $\sigma_{x\Pi}^*$, $\tau_{xz\Pi}^*$ и введем их в выражения (6) — (9). Сюда же введем выражения напряжений осесимметрического состояния через функцию напряжений $\phi(r, z)$:

$$\sigma_{r0} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\nu \nabla^2 \phi - \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} \right), \quad \sigma_{z0} = \frac{\partial}{\partial z} \left[(2 - \nu) \nabla^2 \phi - \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right],$$

$$\sigma_{\theta 0} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\nu \nabla^2 \phi - \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} \right), \quad \tau_{rz0} = \frac{\partial}{\partial r} \left[(1 - \nu) \nabla^2 \phi - \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right],$$

$$\nabla^2 \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2}.$$

Из выражений (6) — (8), заменив интегралы в пределах от $y = -\infty$ до $y = \infty$ удвоенными интегралами в пределах от $y = 0$ до $y = \infty$, найдем

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} dy = \frac{2 - \nu}{2} \sigma_{x\Pi}^* + \frac{1 - \nu}{2} \sigma_{z\Pi}^*. \quad (10)$$

Перейдем от интегрирования по y к интегрированию по r . Вводя в уравнение (10) значение $\partial\psi$, полученное частным дифференцированием соотношения $x^2 + y^2 = r^2$, учитывая, что нижним пределом интегрирования по r будет x , и приводя уравнение (10) к уравнению Абеля, найдем

$$\frac{\partial^3\psi}{\partial z^3} = \frac{1}{\pi} \frac{d}{dr} r \int_{\infty}^r [(2-\nu)\sigma_{xп}^*(x, z) + (1-\nu)\sigma_{zп}^*(x, z)] \frac{dx}{x\sqrt{x^2-r^2}}; \quad (11)$$

$$\psi(r, z) = \int dz \int dz \int \frac{\partial^3\psi}{\partial z^3} d\psi + \alpha(r)z^2 + \beta(r)z + \gamma(r). \quad (12)$$

Вводя выражение (12) в уравнения (6) — (9), получаем простые интегральные уравнения для определения функций $\alpha(r)$, $\beta(r)$, $\gamma(r)$.

Напряжения σ_{r0} , σ_{z0} , $\sigma_{\theta 0}$, τ_{rz0} можно также находить из уравнений (6) — (9) непосредственно — без перехода к функции напряжений. Уравнения (7), (9) и уравнение, полученное суммированием уравнений (6) и (8), приводятся к уравнениям Абеля с помощью преобразований, аналогичных используемым при решении уравнений (10). Для определения σ_{r0} и $\sigma_{\theta 0}$ порознь можно использовать разность уравнений (6) и (8) или одно из уравнений равновесия осесимметричной задачи.

5. Полагая нагрузки осесимметричного состояния $q(\rho)$ и $p(\rho)$ заданными и разрешая уравнения (2) относительно функций $Q(a)$ и $P(a)$, найдем такие выражения нагрузок плоского состояния, которые после вращения дадут заданные осесимметричные:

$$Q(a) = \frac{1}{\pi} \frac{\partial}{\partial a} \int_{a_0}^a q(\rho) \frac{\rho d\rho}{\sqrt{a^2-\rho^2}}, \quad P(a) = \frac{1}{\pi a} \frac{\partial}{\partial a} \int_{a_0}^a p(\rho) \frac{\rho^2 d\rho}{\sqrt{a^2-\rho^2}} \quad (a_0 < a < \infty); \quad (13)$$

$$Q(a) = P(a) = 0 \quad (0 < a < a_0).$$

Определив напряжения плоского состояния при действии таких нагрузок $Q(a)$ и $P(a)$ и вводя эти напряжения в зависимости (3), находим напряжения осесимметричного состояния плиты, вызванного действием нагрузок $q(\rho)$ и $p(\rho)$.

В частности, чтобы получить осесимметричное состояние, вызванное действием нагрузок p_0 и q_0 , распределенных равномерно в пределах от $\rho = a_0$ до $\rho = \infty$, следует вращать плоское состояние, вызванное нагрузками:

$$Q(a) = \frac{q_0}{\pi} \frac{a}{\sqrt{a^2-a_0^2}}, \quad P(a) = \frac{p_0}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - \arcsin \frac{a_0}{a} + \frac{a_0}{\sqrt{a^2-a_0^2}} \right) \quad (a_0 < a < \infty), \quad (14)$$

$$Q(a) = P(a) = 0 \quad (a_0 > a > 0).$$

Дифференцируя по a_0 выражения напряжений полученного таким путем осесимметричного состояния и заменяя q_0 и p_0 на Q и P , найдем осесимметричное состояние от действия нагрузок Q и P , распределенных по окружности радиуса a_0 .

Новосибирский институт
инженеров железнодорожного транспорта

Поступило
10 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Weber, Zs. angew. Math. u. Mech., 5, 466 (1925). ² C. Weber, Zs. angew. Math. u. Mech., 20, 117 (1940). ³ П. Ф. Папкович, Прикл. матем. и мех., нов. сер., 3, в. 45 (1939). ⁴ J. Colecki, 9 Congr. Intern. Mech. Appl., 1957, p. 248.

Г. Г. ВОРОБЬЕВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ТЕКТИТАХ

(Представлено академиком В. Г. Фесенковым 5 V 1959)

При исследовании обширной коллекции тектитов в Комитете по метеоритам АН СССР автор обнаружил в некоторых образцах ризалитов (текти-ты из Филиппин) сконцентрированные у поверхности шарики магнетита. Подобные образования не были до сих пор описаны в литературе.

Представленные в коллекции ризалиты черной окраски, округлой, слегка уплощенной формы и имеют характерный конхоидальный излом. Поверхностная структура (скульптура) известна под названием «ходов чер-ей». При наличии шариков появляется наложенный рисунок микрошлако-идной структуры, образованный многочисленными сферическими кавер-



Рис. 1. Полый магнетитовый шарик в свежем изломе тектита. $8\times$

ами диаметром 1—2 мм (реже десятые доли миллиметра). Каверны располагаются на расстоянии не более 3—5 мм от поверхности и заключают в себе полые магнетитовые шарики соответствующих или несколько меньших размеров (рис. 1). В случае открытых наполовину каверн шарики имеют полу-сферическую форму, снивелированную естественной поверхностью тек-тита (рис. 2а), и легко вынимаются из гнезда иглой. На этой плоской (или слегка вогнутой) поверхности наблюдаются новообразования плавленного варца (лещательерита). Полуоткрытые каверны позволяют с помощью иглы изменять их положение, а в случае заметной разницы в размерах каверны шарика последний легко вращается в гнезде, подобно высохшему в скор-упе ореху (рис. 2б). И, наконец, каверны, раскрытые более чем наполовину, шариков не содержат, но при тщательном просмотре можно обнаружить на сферической поверхности их реликты-осколки (рис. 2 в).

При небольшом увеличении под микроскопом шарики очень похожи на старые пушечные ядра, изъеденные ржавчиной (рис. 3). Некоторые из них, особенно из числа выступающих на поверхность, сильно окислены и при извлечении оставляют в гнезде лимонитовую рубашку со скорлуповатым сложением. Эти (или им подобные) железистые образования заполняют и другие отрицательные формы скульптуры, в том числе крупные шрамовые борозды. Диаметр шариков обычно не выходит за пределы 1,5—2 мм, но иногда уменьшается до 0,2 мм; при этом толщина стенок соответственно уменьшается с 0,2 до 0,04—0,02 мм. Общее число зарегистрированных шариков достигает 40; в двух образцах (с менее выраженными формами) их особенно много, но в некоторых нет совсем. В одном из извлеченных экземпляров (рис. 3) спектральным анализом установлено присутствие 0,087% никеля при полном отсутствии кобальта. Из других элементов на спектрограмме идентифицированы средние и слабые линии кремния (за счет лешательерита), меди и марганца.

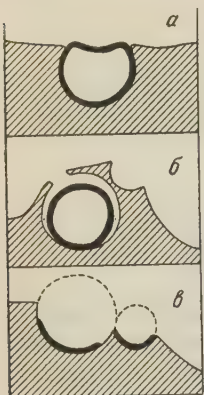


Рис. 2. Положения шариков у поверхности тектита

Литые шарики значительно меньших размеров (от десятых долей микрона до 10 μ) были обнаружены автором с помощью электронного микроскопа в тектитах из Индо-Китая (индошинитах) ⁽¹⁾.

Допуская два наиболее вероятных варианта происхождения тектитов: в связи с метеоритными кратерами ⁽²⁾ и чисто космический, можно объяснить происхождение этих шариков своеобразным процессом коллизии тектитного вещества при плавлении (в земных условиях подобные явления еще не наблюдались). В связи с этими данными представляют особый интерес многочисленные находки магнетитовых шариков с никелем в метеоритных кратерах Вабара (Аравия) и Генбери (Австралия) ⁽³⁾, а также в районах падения ряда других очень крупных метеоритов (например, сихотэалинского). Специальные исследования последних лет ⁽⁴⁾ показали, что на земную поверхность падают шарики магнетита (также с никелем) диаметром 3—6 μ , реже до 25 μ и более, которые имеют вероятное метеоритное происхождение (сдуваются с метеоритов при полете), так как находятся в одинаковых количествах в промышленных и необитаемых районах.

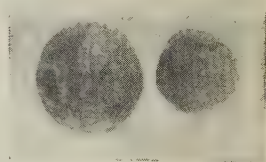


Рис. 3. Извлеченные из тектита магнетитовые шарики. 8 \times

Комитет по метеоритам
Академии наук СССР

Поступило
23 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Г. Воробьев, Метеоритика, в. 17 (1959). ² L. J. Spencer, C. R., 196, 710 (1933). ³ L. J. Spencer, Miner. Mag., 23, № 124 (1933). ⁴ P. W. Hodge, R. Wildt, Geochim. et cosmochim. acta, 14, № 12, 126 (1958).

Б. М. ГОЛОВИН, Н. Т. КАШУКЕЕВ и В. М. ФРИДКИН

РОЛЬ ПОЛЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ГЕТЕРОЗАРЯДА ФОТОЭЛЕКТРЕТА

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 6 V 1959)

В настоящей работе сделана попытка принять во внимание поле при образовании фотоэлектрического состояния в монокристалле путем включения в уравнения (1), (2), (3) из работы (2) члена, учитывающего дивергенцию тока. В результате приходим к следующей системе нелинейных уравнений, описывающих изменение со временем концентрации электронов n в зоне проводимости и N на уровнях прилипания и концентрации дырок P в основной зоне в процессе освещения кристалла в приложенном поле:

$$\partial n / \partial t = d_1 + kN - \alpha n P - \beta n (M - N) - \partial (nu_1 \mathcal{E} - D_1 \partial n / \partial x) / \partial x; \quad (1)$$

$$\partial N / \partial t = -kN + \beta n (M - N); \quad (2)$$

$$\partial P / \partial t = d_1 - \alpha n P - \partial (Pu_2 \mathcal{E} - D_2 \partial P / \partial x) / \partial x, \quad (3)$$

причем вместо условия нейтральности $P = N + n$ должно выполняться условие сохранения в форме

$$\int_0^l P dx = \int_0^l (N + n) dx, \quad (4)$$

где интегрирование производится по длине кристалла в направлении приложенного поля.

В уравнениях (1), (2) и (3) $d_1 = s_1 E$ и $k = s_2 E$, где E означает интенсивность света (освещенность); \mathcal{E} — электрическое поле; u_1 и u_2 — соответственно подвижности электрона проводимости и дырки в основной зоне, D_1 и D_2 — соответственно коэффициенты диффузии электронов и дырок. При этом поле \mathcal{E} складывается из внешнего поля \mathcal{E}_0 и поля объемных зарядов \mathcal{E}_1 , т. е. выполняются соотношения

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}_1}{\partial x} = \frac{4\pi e}{\epsilon} (P - N - n). \quad (6)$$

Всех остальных обозначений тот же, что в (2).

Выражение для заряда фотоэлектрического $\sigma = (P - N - n)e$ может быть получено на основе решения системы уравнений (1), (2), (3), и оно является, таким образом, функцией времени t и координаты x .

Если в процессе освещения кристалла при его поляризации переход электронов в зону проводимости происходит с некоторых уровней активатора и дырки образуются непосредственно на уровнях активатора, то дивергенция дырочного тока равна нулю, и система уравнений (1), (2), (3) может быть записана в форме

$$\partial n / \partial t = d_1 + kN - \alpha n P - \beta n (M - N) - \partial (nu_1 \mathcal{E} - D_1 \partial n / \partial x) / \partial x; \quad (1')$$

$$\partial N / \partial t = -kN + \beta n (M - N); \quad (2')$$

$$\partial P / \partial t = d_1 - \alpha n P. \quad (3')$$

Заметим, что система уравнений (1'), (2'), (3') справедлива и для того случая, когда подвижностью дырок в основной зоне можно пренебречь по сравнению с подвижностью электронов в зоне проводимости.

Приведенные две системы уравнений (1), (2), (3) и (1'), (2'), (3') соответствуют, таким образом, двум процессам возбуждения в основном веществе и в активаторе. Как известно, эти два процесса легли в основу зонной теории фосфоресценции кристаллов, предложенной Д. И. Блохинцевым еще в 1934 г. (4). Заметим, что система уравнений (1'), (2'), (3') рассматривалась Д. И. Блохинцевым применительно к исследованию задачи о влиянии объемных зарядов в кристалле на процесс фосфоресценции (5). Сделанное замечание целиком относится к вопросу об аналогии между явлением фосфоресценции и фотоэлектретным состоянием кристалла, на эту аналогию указывалось в работе (2). Добавим, что система уравнений (1'), (2'), (3') при наличии достаточно большой энергии активации, соответствующей уровням прилипания, и при отсутствии непосредственных переходов электронов из основной зоны на уровни прилипания описывает процесс образования «истинного» фотоэлектрета. Напротив, система уравнений (1), (2), (3), предполагающая наличие одновременно подвижных электронов и подвижных дырок, описывает состояние диэлектрика, которое можно назвать «псевдофотоэлектретным». В том случае, когда имеет место система уравнений (1), (2), (3), но подвижность дырок достаточно мала, «псевдофотоэлектрет» практически не отличается от «истинного» фотоэлектрета.

1. Рассмотрим вопрос о выполнении закона взаимозаместимости для обоих процессов образования фотоэлектрета, описываемых системами уравнений (1), (2), (3) и (1'), (2'), (3').

Под законом взаимозаместимости будем понимать зависимость заряда фотоэлектрета в каждой его точке только от величины экспозиции $z = Et$, т. е.

$$\sigma = P - N - n = \sigma(z, x) \quad \text{для } 0 \leq x \leq l. \quad (7)$$

Пусть закон взаимозаместимости (7) выполнен для системы (1), (2), (3). Тогда из уравнений (1), (2) и (3) получаем

$$\partial(P - N - n)/\partial t = E \partial \sigma / \partial z = \partial(nu_1 \mathcal{G} - D_1 \partial n / \partial x - Pu_2 \mathcal{G} + D_2 \partial P / \partial x) / \partial t. \quad (8)$$

Принимая во внимание, что $\mathcal{G} = \mathcal{G}_1 - \mathcal{G}_0 = \mathcal{G}(z)$, из (8) заключаем, что необходимым условием выполнения закона взаимозаместимости (7) является одновременное выполнение двух условий:

$$P = P_0(z, x)E, \quad n = n_0(z, x)E. \quad (9)$$

Однако при выполнении условий (9) закон взаимозаместимости (7) всегда нарушается, так как $\sigma = P_0(z, x)E - n_0(z, x)E - N$ (случаи $P \approx n$ и $\sigma = 0$ являются тривиальными). Таким образом, закон взаимозаместимости (7) принципиально не выполняется для системы уравнений (1), (2), (3), и в этом случае отклонения от закона взаимозаместимости при образовании «псевдофотоэлектрета» обусловлены наличием поля.

Определим необходимые условия, при которых закон взаимозаместимости (7) выполняется для процесса образования фотоэлектрета, описываемого системой уравнений (1'), (2'), (3'). Из этих уравнений имеем:

$$\partial(P - N - n)/\partial t = E \partial \sigma / \partial z = \partial(nu_1 \mathcal{G} - D_1 \partial n / \partial x) / \partial x. \quad (10)$$

Из (10) заключаем, что необходимым условием для выполнения закона взаимозаместимости (7) является выполнение условия:

$$n = n_0(z, x)E. \quad (11)$$

Подставляя (11) в (3') и принимая во внимание, что $d_1 = s_1 E$, получаем решение $P = P(z, x)$. Аналогично, подставляя (11) в (2') и принимая во внимание, что $k = s_2 E$, получаем решение $N = N(z, x)$. Из полу-

ных результатов и выражения для заряда $\sigma = P(z, x) - N(z, x) - n_0(z, x)E$ заключаем, что первое необходимое условие может быть записано в форме

$$n \ll |P - N|. \quad (12)$$

Подставляя (11) в уравнение (1') и сокращая на E , получаем, по аналогии с (2), второе необходимое условие

$$|\partial n / \partial t| \ll |\partial P / \partial t - \partial N / \partial t|. \quad (13)$$

Условия (12) и (13) аналогичны условиям квазистационарности Э. И. Адирова (3). Ниже будет показано, что для частного случая может быть получено решение системы уравнений (1'), (2'), (3'), удовлетворяющее закону взаимозаместимости.

Сделанные выводы, по-видимому, позволяют интерпретировать некоторые результаты экспериментальных исследований процесса образования электрета в монокристаллах антрацена. Было показано, что для антрацена закон взаимозаместимости резко нарушается при возбуждении в ультрафиолетовой области и выполняется при возбуждении γ -лучами. Не исключено, что это обстоятельство связано с указанной выше особенностью двух процессов возбуждения, описываемых системами уравнений (1), (2), (3) и (1'), (2'), (3').

2. Рассмотрим систему уравнений (1'), (2'), (3') для случая, когда полем заряженных кристаллов \mathcal{E}_1 можно пренебречь по сравнению с внешним полем \mathcal{E}_0 , наложенным на кристалл. Принимая во внимание соотношение Эйнштейна $D_1 = e/kT$ и вводя обозначение $\mathcal{E}_0 e/kT = a$, представим решение (1') в форме

$$n = n_1(t)e^{-ax} + n_2(t). \quad (14)$$

Подставив (14) в (1') и принимая во внимание, что $\partial(nu_1\mathcal{E}_0 - D_1\partial n/\partial x)/\partial x = 0$, получаем систему уравнений, ранее исследованную для случая возбуждения кристалла в отсутствие поля (2). Из этой системы уравнений имеем

$$\partial P / \partial t - \partial N / \partial t - \partial n / \partial t = \partial \sigma / \partial t = 0, \quad \sigma = \sigma(x). \quad (15)$$

По аналогии с условиями квазистационарности Э. И. Адирова (3) будем следующие условия:

$$n \ll |P - N|, \quad 0 \leq x \leq l; \quad (12')$$

$$|\partial n / \partial t| \ll |\partial P / \partial t - \partial N / \partial t|, \quad 0 \leq x \leq l. \quad (13')$$

Тогда из (15), (12') и (13') получаем

$$\partial P / \partial t \approx \partial N / \partial t; \quad (16)$$

$$P - N \approx \sigma = \sigma(x). \quad (17)$$

Принимая во внимание (16) и (17), получаем из уравнений (2') и (3') выражение

$$n = [d_1 + kN] / [\alpha[N + \sigma(x)] + \beta(M - N)]. \quad (18)$$

Подставляя (18) в (2'), получаем квазистационарное решение исследуемой системы уравнений, аналогичное решению, полученному в ранее (2):

$$\int_0^N \frac{N(1-\gamma) + \gamma M + \sigma}{kN^2 + N(k\sigma + \gamma d_1) - \gamma M d_1} dN = -t, \quad (19)$$

где $\gamma = \beta/\alpha$. Решение (19) может быть представлено в следующей окончательной форме:

$$N_1 - N / (N - N_2)^{B/A} = e^{-kt/A} N_1 / |N_2|^{B/A},$$

$$N_{1,2} = [-(k\sigma + \gamma d_1) \pm \sqrt{(k\sigma + \gamma d_1)^2 + 4\gamma M d_1 k}] / 2k, \quad (20)$$

$$A = [\gamma M + \sigma + N_1(1 - \gamma)] / (N_1 - N_2),$$

$$B = [\gamma M + \sigma + N_2(1 - \gamma)] / (N_1 - N_2).$$

Из (20) видно что $\lim_{t \rightarrow \infty} N = N_1$ и $\lim_{t \rightarrow \infty} [\partial N / \partial t] = 0$. Обозначая $\lim_{t \rightarrow \infty} n = n_s = n_1 e^{-ax} + n_2$, получаем из уравнения (2')

$$0 = -kN_1 + \beta n_s(M - N_1).$$

Отсюда определяем $\sigma = \sigma(x)$:

$$\sigma = \frac{\gamma d_1}{\beta} \frac{1}{n_1 e^{-ax} + n_2} - \beta M \frac{n_1 e^{-ax} + n_2}{k + \beta n_2 + \beta n_1 e^{-ax}}. \quad (21)$$

При этом, согласно условию сохранения (4):

$$\int_0^l \sigma dx = 0. \quad (22)$$

Полученное решение (21) даст стационарное распределение гетерозаряда σ по координате x . В предположении достаточно малой концентрации $n \ll k/\beta$ выражение (21) может быть представлено в форме:

$$\sigma = (n_1 e^{-ax} + n_2)^{-1} \gamma d_1 / \beta - (n_1 e^{-ax} + n_2) \beta M / k. \quad (23)$$

При $T = 300^\circ \text{K}$ и $\mathcal{E}_0 = 1 \text{ кВ/см}$ $a = 10^5 \text{ см}^{-1}$. Отсюда непосредственно следует, что отрицательный заряд монокристаллического фотоэлектрета сосредоточен в достаточно узком приэлектродном слое толщиной порядка $1/a$. Используя (22) и принимая во внимание, что $\int_0^l n_s dx$ не зави-

сит от напряженности поля \mathcal{E}_0 , приходим к выводу, что константа n прямо пропорциональна \mathcal{E}_0 , а n_2 от \mathcal{E}_0 не зависит. Отсюда, в свою очередь, следует, что заряд на поверхности фотоэлектрета, обращенной к аноду, $\sigma_{x=0}$ прямо пропорционален напряженности поляризующего поля \mathcal{E}_0 , в то время как заряд на противоположной поверхности $\sigma_{x=l}$ от напряженности поля \mathcal{E}_0 не зависит.

Добавим, что полученное решение (21) в равной мере относится и к процессу образования скрытого электрофотографического изображения обусловленному образованием фотоэлектретного состояния (поляризацией).

Авторы выражают благодарность акад. Болгарской Академии наук Г. Наджакову, акад. А. В. Шубникову и проф. В. П. Джелепову за интерес к данной работе.

Институт кристаллографии Академии наук СССР

Поступило

Институт физики Болгарской Академии наук

4 V 1959

Объединенный институт ядерных исследований

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Фридкин, Н. Т. Кашукеев, И. С. Желудев, ДАН, 117, № 5 804 (1957) ² В. М. Фридкин, ДАН, 121, № 4, 627 (1958) ³ Э. И. Адирович Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов, 1956. ⁴ Д. И. Блохинцев ДАН, 2, 76 (1934). ⁵ Д. И. Блохинцев, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 4—5, 39 (1945).

Ш. Ш. РАСКИН и А. В. СЕЧКАРЕВ

ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ РАЗЛИЧИЙ В СПЕКТРАХ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ АЦЕТАМИДА
И *n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА В РАЗНЫХ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЯХ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 11 V 1959)

Известно, что для большинства органических соединений внутримолекулярный колебательный спектр почти не меняется при фазовых переходах. Однако для веществ, обладающих способностью к молекулярной ассоциации, описаны случаи существенных изменений в спектре, относящихся к частотам валентных колебаний групп $O-H$, $N-H$ и $C=O$, принимающих непосредственное участие в образовании водородной связи. В вышенном нами ранее исследовании спектров комбинационного рассеяния некоторых монокарбоновых кислот (¹), было показано, что такие изменения ограничиваются только областью частот $O-H$ и $C=O$, но наблюдаются во всем спектре и относятся почти ко всем валентным и деформационным колебаниям группы $COOH$, осуществляющей ассоциацию.

Ниже приводятся результаты выполненного нами исследования спектра комбинационного рассеяния ацетамида и *n*-фенилендиамин*. Кристаллический ацетамид был исследован в двух полиморфных модификациях (т. пл. 102 и 48°) и в жидкой фазе. При сравнении их спектров обнаруживаются различия в ряде линий внутримолекулярного происхождения, относящихся к валентным колебаниям, так и к другим формам колебаний молекулы (табл. 1). Причину этих различий, по-видимому, следует искать в способности молекул ацетамида к ассоциации посредством водородных связей $N...O$. Наличие такой ассоциации в жидкости (и в растворах) установлено криоскопическими измерениями (²), а также некоторыми другими данными, которые приводят к заключению о существовании в ацетамиде молекулярных комплексов, состоящих из 2, 3 и большего числа молекул (^{3, 4}). В некоторых работах приводятся также значения энергии водородной связи в ацетамиде (⁵). В пользу высказанного предположения говорят и полные нами спектроскопические данные. Так, наблюдающиеся частоты ковалентных групп $C=O$ в спектрах как обеих модификаций кристалла, так и жидкости (1650; 1690 cm^{-1}) имеют пониженные значения. Аналогичным образом по крайней мере некоторые из частот валентных колебаний $N-H$ отличаются от частот невозмущенной группы NH_2 (³).

Для понимания различия между спектрами α - и β -модификаций кристалла следует иметь в виду, что обе они имеют совершенно разную кристаллическую структуру. В то время как в кристалле стабильной α -модификации (пространственная группа C_{3v}^6 , $z = 6$) водородные связи объединяют молекулы в решетке без образования локальных комплексов (⁶), кристаллическая структура лабильной β -модификации (D_{2h}^{14} , $z = 16$) характеризуется аномально большим числом молекул в элементарной ячейке, согласно кристаллохимическим данным (⁷), позволяет ожидать в ней

* Для изучения спектра комбинационного рассеяния в твердом состоянии были выращены соответствующие монокристаллы. Полученные нами данные обладают значительно большей полнотой, чем имеющиеся в литературе.

Ацетамид			п-Фенилендиамин			
крист. α-модиф.	крист. β-модиф.	жидк., t 90°	крист.	жидк., t 150°	крист.,	жидк., t 150°
			10 (1)		1133 (0)	
	19 (0)		24 (5)		1178 (5)	1177 (0)
	27 (0)		41 (0)		1210 (1)	1214 (0)
42 (3)	48 (1)		52 (1)		1241 (0)	
61 (0)	64 (1)		60 (0)	Крыло	1267 (10)	1266 (1)
68 (1)	91 (10)		71 (4)		1335 (2)	1335 (1)
91 (5 д)	109 (1/2)	Крыло	84 (1)			1418 (0)
120 (7 д)	115 (1/2)		95 (3д)		1527 (0)	1519 (1)
178 (2)	128 (1/2)		120 (1)		1538 (0)	
455 (3)	454 (4)	448 (1д)	131 (1)		1594 (2)	1558 (1)
464 (4)			139 (2)		1615 (10)	1617 (1)
580 (8)	583 (8)		168 (0)		1638 (0)	1648 (5)
588 (1)	592 (5)	563 (8)	266 (0)			
793 (0)		795 (2)	288 (3)	298 (4)	2821 (0)	
877 (8)	876 (10)	871 (10)	315 (1)		2861 (1)	
983 (0)	993 (0)	980 (0)	434 (2)	430 (3)	2928 (0)	
			467 (6)	468 (6)	2944 (1)	2944 (0)
1001 (1)			609 (0)	608 (0)	2984 (0)	
1010 (0)			647 (5)	651 (5)	3011 (3)	3021 (2)
1150 (10)	1021 (0)				3036 (10)	3037 (5)
	1154 (0)	1146 (5д)			3057 (3)	3047 (8)
		1350 (4)			3119 (3д)	
1405 (6д)	1433 (3)	1400 (4)	678 (0)	710 (1)		
1461 (1)		1428 (2)	701 (1д)	746 (0)		
1590 (3д)	1580 (2д)	1600 (0)	746 (0)	800 (0)		
1650 (2)	1680 (0)	1650 (3д)	800 (1)	830 (4)		
1690 (1)		1690 (3д)	846 (10)	849 (10)		
2932 (10д)	2938 (10)	1730 (0)	899 (0)	921 (0)	3298 (3)	
	2977 (3д)	2930 (10)	934 (1)	990 (0)		
Полоса с макс.	Полоса с макс.		990 (1)	1025 (1)	3324 (3)	
3150 (8)	3140 (5)		1018 (0)		3376 (3)	3358 (8)
Полоса с макс.	Полоса с макс.		1041 (0)	1117 (3)		
3360 (8)	3360 (5)		1117 (1)		3413 (3)	3426 (1)

ассоциацию молекул и, быть может, в форме локальных комплексов. На основании этого можно полагать, что именно эти различия в формах молекулярного взаимодействия

и находят свое отражение в том, что ряд линий: 454 см^{-1} ($\delta\text{C}=\text{N}$)

993 см^{-1} ($\nu\text{C}-\text{N}$), 1670 см^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$) при переходе от β- к α-модификации превращаются в дублеты; кроме того, наблюдаются изменения в области валентных и деформационных частот C—N- и C—N-групп и деформационных частот N—H-групп. Возможно, что и в области частот водородной связи имеются различия между спектрами обеих модификаций, однако детальная интерпретация затруднена из-за сильного размывания полос N—H.

Влияние ассоциации на спектр проявляется и в случае другого исследованного нами объекта — п-фенилендиамина. Сравнение внутримолекулярного спектра п-фенилендиамина в обоих агрегатных состояниях показывает (см. табл. 1), что в спектре кристалла наблюдается значительно большее число линий. Для выяснения причин этого необходимо было прежде всего оценить ту область, в которую попадают частоты колебаний группы NH_2 относительно бензольного кольца. С этой целью нами был произведен ориентировочный расчет упрощенной модели молекулы п-фенилендиамина, обладающей точечной симметрией D_{2h} *. Значения динамических постоянных

* Хорошее согласие с экспериментом для такого рода расчетов было нами подтверждено на примере более чем полутора десятков различных монозамещенных бензолов (8).

были заимствованы из предыдущих наших расчетов ⁽⁸⁾. Для всех шести рассматриваемых колебаний расчет дал следующие значения частот: 433 и 474; 168; 317 и 564 см⁻¹, из которых только первые три должны быть активными в комбинационном спектре. Из сравнения с экспериментальными данными видно, что все активные частоты действительно наблюдаются как в спектре кристалла, так и в спектре жидкости. Однако две частоты 168 и 317 см⁻¹, неактивные для симметрии D_{2h} , хотя и отсутствуют в спектре жидкости, имеют место в спектре кристалла в виде слабых линий *. Следующее обстоятельство можно было бы объяснить предположением, что в кристалле *n*-фенилендиамин претерпевает существенное понижение симметрии молекулы под влиянием межмолекулярного взаимодействия с отклонением от симметрии D_{2h} **.

Для полного представления о характере такого взаимодействия имеющиеся в нашем распоряжении данные недостаточны. Однако отметим, что высокая температура плавления *n*-фенилендиамина (147°), а также результаты кристаллохимических исследований ⁽⁹⁾ показывают наличие в кристалле *n*-фенилендиамина (пространственная группа C_{2h}^5 , $z = 8$) молекулярной ассоциации. В этом отношении важно изучение области спектра N—H, где следует ожидать спектральных проявлений водородной связи, которая могла бы осуществить такую ассоциацию. Спектр жидкого фенилендиамина в указанной области содержит две слегка уширенные линии с частотами 3358 и 3246 см⁻¹. Можно думать, что первая из них, имеющая большую интенсивность, относится к полносимметричному колебанию группы NH₂ в молекуле, вторая — к колебанию, антисимметричному по отношению к оси молекулы. Значения этих частот, близкие к принятым для возбужденной NH-группы, по-видимому, указывают на отсутствие ассоциации молекул в жидком *n*-фенилендиамина. Именно отсутствием ассоциации, возможно, объясняется неизменность спектра жидкого *n*-фенилендиамина при нагревании (а также отсутствие заметных температурных изменений его и без того малой величины дипольного момента ⁽¹⁰⁾). Что касается кристалла, то наблюдающееся значительное смещение некоторых линий N—H в сторону меньших частот, как нам кажется, говорит в пользу предположения о существовании в кристалле *n*-фенилендиамина межмолекулярных водородных связей типа N—H...N. Вызванное ими искажение структуры молекулы приводит к появлению в спектре кристалла новых по сравнению с жидкостью частот в области N—H ***.

Что касается спектров малых частот исследованных соединений, то остановимся лишь на одном обстоятельстве. Теория, как известно, дает верхний предел числа решеточных колебаний ⁽¹¹⁾. Однако, как указывалось ранее ⁽¹²⁾, для кристаллов с относительно большим числом молекул в элементарной ячейке наблюдающееся число межмолекулярных линий намного выше этого верхнего предела. Указанное обстоятельство отчетливо проявляется в случае обоих исследованных нами объектов. Особенно ярко это видно на примере ацетамида, где элементарная ячейка кристалла β-модификации содержит значительно большее число молекул ($z = 16$) и решетка обладает более низкой симметрией (D_{2h}^{14}), чем в случае α-модификации (C_{3v}^6 , $z = 6$). Поэтому в спектре β-модификации, согласно правилам отбора, можно было бы ожидать значительно большего числа частот. Опыт, однако, показывает, что такого увеличения числа частот при переходе от α- к β-модификации не наблюдается, хотя их значения, как и следовало ожидать, сдвигаются.

* Итак, как показывает наш анализ, частота 168 см⁻¹ принадлежит не к решеточным, а внутримолекулярным колебаниям.

** Не исключена возможность, что именно это обстоятельство является причиной значительного большего числа внутримолекулярных линий, наблюдающихся в спектре кристалла по сравнению с жидкостью также и в других областях спектра.

*** Детальный механизм этого взаимодействия в настоящее время анализируется одним из нас.

Авторы пользуются случаем выразить свою глубокую благодарность
акад. А. Н. Теренину за интерес к настоящему исследованию.

Физический институт
Ленинградского государственного
университета
им. А. А. Жданова

Поступило
26 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ш. Ш. Раскин, А. В. Сечкарев, ДАН, 86, 509 (1952). ² С. С. Ур-
зовский, О. А. Гундер, ДАН, 91, 885 (1953). ³ M. Davies, H. E. Hal-
lam, Trans. Farad. Soc., 47, 1170 (1951). ⁴ A. Gierer, Zs. Naturforsch., 86, 64
(1953). ⁵ Suzo Seku, J. Chem. Soc. Japan, 77, 346 (1956). ⁶ F. Senti, D. Harkne
J. Am. Chem. Soc., 62, 2008 (1940). ⁷ А. И. Китайгородский, Изв. А
СССР, ОХН, 1948, № 3, 278; K. W. Weissenberg, Zs. phys. Chem., 139A, 529 (1929)
⁸ Ш. Ш. Раскин, А. В. Сечкарев, ДАН, 86, 277 (1952). ⁹ А. И. Китайгоро-
ский, ДАН, 58, 81 (1947). ¹⁰ R. Linke, Zs. phys. Chem., 46, 261 (1940). ¹¹ Ш. Ш.
Раскин, Изв. АН СССР, сер. физ., 11, 367 (1947). ¹² И. Д. Полякова, Ш. Ш.
Раскин, А. В. Сечкарев, Ф. И. Скрипов, Изв. АН СССР, сер. физ., 1-
419 (1950).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Ю. Х. ВЕКИЛОВ и М. П. ШАСКОЛЬСКАЯ

**ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ВНУТРЕННЕЕ
ТРЕНИЕ И МОДУЛЬ СДВИГА В ХЛОРИСТОМ СЕРЕБРЕ**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 22 IV 1959)

Известно, что механические свойства ионных кристаллов хлористого серебра аналогичны свойствам металлов ^(1,2). Прозрачность хлористого серебра дает возможность применять для его изучения оптические методы, недоступные для исследования металлов. Поэтому за последние годы многолетние работы посвящены изучению процессов пластической деформации в кристаллах хлористого серебра методами оптическими ⁽³⁻⁵⁾, механическими ⁽⁶⁾, избирательным травлением ⁽⁷⁾, декорированием ⁽⁸⁾. Предлагается интерес сопоставить результаты этих многообразных исследований с результатами, которые может дать метод внутреннего трения—один из наиболее чувствительных методов физического исследования.

Ниже излагаются предварительные результаты изучения внутреннего трения на кристаллах AgCl: исследование температурной зависимости внутреннего трения и модуля сдвига.

Измерения производились на релаксаторе типа РКФ-МИС. Размеры образцов длина 20 мм и диаметр 0,75 мм. Приготовление образцов: монокристаллы AgCl диаметром 26 мм, выращенные как описано в работе ⁽⁴⁾, сдавливались на 50-тонном прессе при комнатной температуре через отверстие диаметром 2 мм, полученная проволока без промежуточных отводов протягивалась на диаметр 0,75 мм. Общая степень обжатия монокристалла составляла 99,6%. Можно считать, что процесса отдыха между промежуточными операциями не было, поскольку, по данным В. Р. Регеля, Г. Говоркова и Г. Ф. Добржанского ⁽⁶⁾ отдых в AgCl при комнатной температуре отсутствует. Измерения проводились на 6 образцах, полученных из одного монокристалла.

Внутреннее трение определялось по величине декремента затухания

$$Q^{-1} = \frac{\Delta}{\pi} = \frac{1}{\pi n} \ln \frac{A_1}{A_n}$$

— число колебаний между амплитудами A_1 и A_n).

Одновременно снималась температурная зависимость модуля сдвига G (f — частота колебаний). Кривая 1 рис. 1 показывает температурную зависимость внутреннего трения деформированных образцов. При 20° $Q^{-1} = 10^{-2}$. Высокотемпературная ветвь внутреннего трения деформированных образцов начинается при комнатной температуре, и уже при 75° $Q^{-1} = 10^{-1}$. Все измерения деформированные образцы отжигались непосредственно перед измерением при 240° в течение 5 час. и охлаждались с печи. При этом происходила полная рекристаллизация и получалась мелкозернистая структура. Кривые 2 и 2' показывают соответственно температурную зависимость модуля сдвига G отожженных поликристаллических образцов AgCl. При 20° на 2 порядка меньше, чем у деформированных образцов, и для не деформированных образцов имело значение $(5-8) \cdot 10^{-4}$. Подъем внутреннего тре-

ния с температурой начинается со 100° . В районе 200° обнаружен пик внутреннего трения с соответствующим изменением модуля. Пик при 200° связан по-видимому, с релаксацией напряжений на границах зерен.

Температурная зависимость модуля сдвига в деформированном состоянии (кривая 1') и в отожженном состоянии (кривая 2') различна. В деформированном состоянии модуль сдвига более резко уменьшается с температурой, чем в отожженном. Модуль сдвига деформированных образцов при 200° всегда больше, чем у отожженных. Разница в величинах модулей при 200° составляет, 13—17%, что намного превышает ошибку опыта (не более 1%).

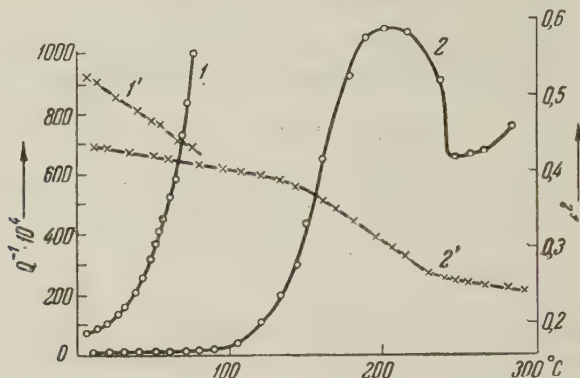


Рис. 1. Температурная зависимость внутреннего трения (1 и 2) и модуля сдвига (1' и 2') в AgCl. 1 и 1' — для деформированных образцов; 2 и 2' — для отожженных образцов

Знак изменения модуля аномален, так как при деформации модуль обычно уменьшается. Влияние границ на величину модуля исключается, так как такие же результаты были в дальнейшем получены на отожженных монокристаллических образцах. Последующая деформация одноосным растяжением уменьшала модуль сдвига.

Авторы выражают благодарность Ю. В. Пигузову за ценные указания при проведении измерений.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступило
18 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Степанов, ЖТФ, 19, 205 (1949). ² R. D. Moeller, F. W. Schorfield, C. R. Tipton, J. T. Waber, Trans. Am. Soc. Met., 43, 39 (1951). ³ Р. А. Житников, Диссертация, Л., 1954. ⁴ В. Е. Кочнов, М. П. Шаскольская, Кристаллография, 2, в. 4, 274 (1957). ⁵ J. F. Naу, Proc. Roy. Soc., A, 190 (1949). ⁶ В. Р. Регель, В. Г. Говорков, Г. Ф. Добржанский, Оптико-мех. пром., № 6, 28 (1958); № 7, 49 (1958). ⁷ М. П. Шаскольская, Ю. Х. Векилов, Кристаллография, 2, в. 4, 548 (1957). ⁸ J. M. Mitchell, Rep. Lak Placid Conf., 1957.

М. С. ЛУРЬЕ

ТОНКИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ $\text{Pb}[\text{Ti} \cdot \text{Zr} \cdot \text{Sn}] \cdot \text{O}_3$

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 16 IV 1959)

Изучение свойств сегнетоэлектрических пленок может оказаться весьма плодотворным для решения комплекса вопросов, связанных с наличием свободного заряда вблизи поверхности сегнетоэлектрика, а также при изучении электропроводности, влияния слабо проникающих излучений и ряда других вопросов.

В технике применение в качестве нелинейных и гистерезисных элементов сегнетоэлектрических пленок вместо объемных сегнетоэлектриков позволило бы намного уменьшить рабочее напряжения и потребляемую мощность.

Представляло интерес получить сегнетоэлектрические пленки сложного состава, поскольку в этом случае открываются перспективы изготовления пленок с разнообразными свойствами. Из известных в настоящее время поликристаллических сегнетоэлектриков была выбрана тройная система твердых растворов $[\text{Ti} \cdot \text{Zr} \cdot \text{Sn}] \cdot \text{O}_3$. Предварительно были проведены исследования на керамических образцах, показавшие, что для некоторых составов этой системы гистерезисные петли в широком температурном диапазоне имеют форму, приближающуюся к прямоугольной. Эти составы послужили основой для изготовления сегнетоэлектрических пленок.

Пленки толщиной около 2μ изготавливались на платиновой фольге разбавленным нами методом химического осаждения с последующим обжигом в атмосфере паров окиси свинца. Второй электрод наносился на пленку после обжига путем испарения серебра в вакууме. Полученные пленки имеют однородную мелкозернистую структуру.

Видимые поперечные размеры зерен лежат в пределах $3 \div 5\mu$. На микрофотограмме, сделанной при наклонном освещении (рис. 1), видно, что поверхность пленки имеет складчатое строение. Наличие складок вызвано, очевидно, изменением объема пленки в процессе обжига.

Электрические измерения показали наличие прямоугольной петли гистерезиса и большого изменения заряда при переполяризации (рис. 2).

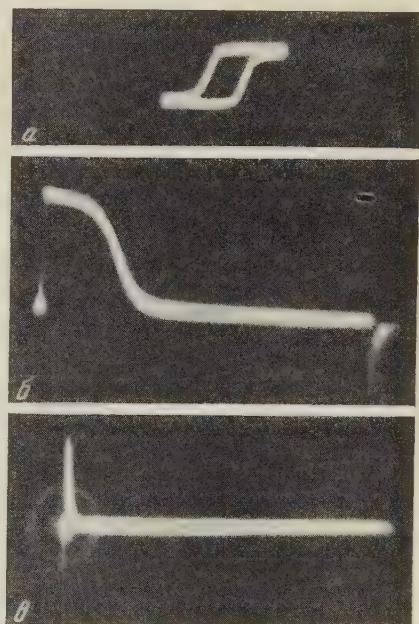


Рис. 2

Диэлектрический гистерезис пленки. а — петля гистерезиса, $V-15$ в; б — импульс тока в нагрузке при переполяризации пленки; в — импульс тока в нагрузке при отсутствии переполяризации пленки.

На рис. 3 приведены зависимости диэлектрической проницаемости от напряженности переменного и постоянного полей и величины подаваемых на пленку напряжений. Как видно из графиков, пленки обладают значительной нелинейностью диэлектрической проницаемости.

Заслуживает внимания высокое значение напряженности насыщающего поля, в несколько раз превышающее поле насыщения в объемном материале. Необычно велика пробивная напряженность, достигающая при комнатной температуре для многих образцов 300 кВ/см. По-видимому, такие ано-

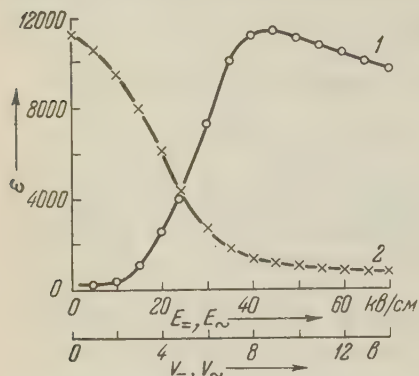


Рис. 3. Нелинейные свойства пленки. 1 — зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности переменного поля, $V = 0$; 2 — зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности смещающего поля, $V = 9$ в.

мально высокие поля следует объяснить наличием объемного заряда в поверхностном слое, сравнимом с полной толщиной пленки. Диэлектрическая проницаемость в слабых полях значительно ниже, чем у объемных образцов. При комнатной температуре $\epsilon \approx 200$. Измерение температурной зависимости диэлектрической проницаемости встречает затруднение вследствие сильного роста проводимости выше 300° . В некоторых случаях нагрев образца до этой температуры приводил к необратимым изменениям свойств пленки.

В выполнении работы принимала участие Е. И. Васильева, которой автор выражает признательность за помощь.

Поступило
13 IV 1959

К статье М. С. Лурье, стр.

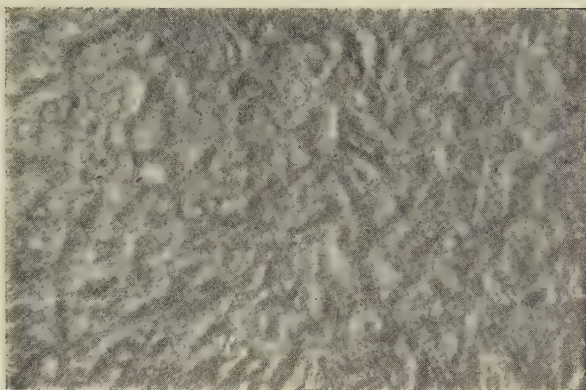


Рис. 1. Микроструктура пленки 600X

К статье Н. П. Дубинина, Б. Н. Сидорова и Н. Н. Соколова, стр.

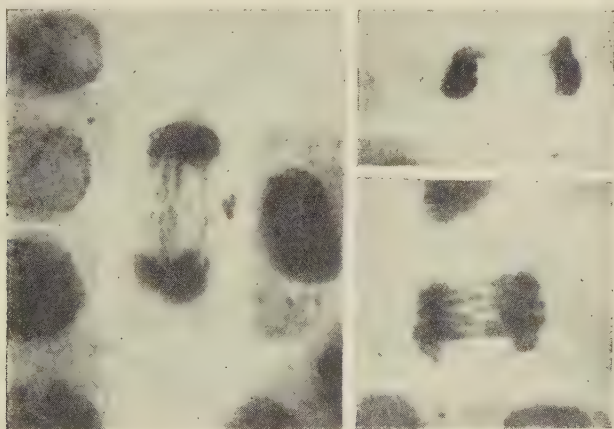


Рис. 1. Типы хромосомных перестроек у *Allium cepa*, полученные с помощью свободных радикалов

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

М. М. РЕЗНИКОВСКИЙ и А. И. ЛУКОМСКАЯ

О СВЯЗИ ЯВЛЕНИЙ РАЗРЫВА И РАЗДИРА РЕЗИНЫ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 28 III 1959)

В ряде работ, посвященных исследованию «раздира» резины (¹⁻⁴), была выведена приближенная теория явления, устанавливающая количественную связь между так называемой характеристической энергией раздира T и критической энергией разрыва E . Основными соотношениями, следующими из этой теории, являются:

$$Tt = - \left(\frac{\partial W}{\partial c} \right)_L, \quad (1)$$

$$T = dE, \quad (2)$$

W — работа деформации до начала раздира тонких образцов толщины t с порезом длиной c (индекс L обозначает дифференцирование при постоянстве расстояния между местами закрепления растянутого образца); d — эффективный диаметр вершины пореза.

Характеристической энергии раздира, имеющей размерность поверхностной энергии, приписывается, однако, существенно иной физический смысл. Как видно из соотношения (2), работа раздира определяется упругой энергией, рассеиваемой при разрушении деформированного участка резины в вершине растущего пореза.

Одним из основных недостатков рассматриваемой теории является пребрешение статистическим характером прочности и следующей отсюда независимостью ее от размеров испытываемого образца или величины деформируемого объема.

Испытание на раздир обладает, однако, той особенностью, что, вследствие искусственно создаваемой концентрации напряжений, разрушение всегда осуществляется в некотором определенном, очень малом объеме, расположенном в вершине растущего пореза. Отсюда непосредственно следует, что сопоставление результатов испытания на раздир и разрыв может проводиться лишь с учетом существенного различия в размерах деформируемых объемов.

Известный факт возрастания прочности с уменьшением размеров испытываемого образца легко объясняется статистической теорией на основании естественного предположения о том, что вероятность нахождения наиболее опасных дефектов, либо структурных неоднородностей, тем больше, чем больше испытываемый образец.

При испытании на раздир деформируемый объем V весьма мал, вероятность нахождения в нем опасных дефектов мала, и, следовательно, критическое значение напряжения σ_0 (либо деформации ϵ_0 , либо упругой энергии), вызывающее разрастание пореза, должно быть существенно выше того, которое определяется при обычных испытаниях на разрыв (например, ГОСТ 270-53).

Это соображение подтверждается некоторыми опытными данными. В одной из работ, выполненных в нашей лаборатории, был применен приближенный экстраполяционный метод количественной оценки истинных напряже-

ний, развивающихся в вершине пореза, при испытании на раздир образцов различных типов. Лежащие в основе метода приближения (линейная экстраполяция, пренебрежение временной зависимостью прочности) таковы, что ожидаемая погрешность должна была привести к получению заниженных значений искомого напряжения. Как видно, однако, из табл. 1, в боль-

Т а б л и ц а 1

Сопоставление напряжения σ_0 (кг/см²) в момент начала раздира в вершине пореза образцов типа А, В и С (ASTM, D 624-54) и истинной разрывной прочности σ_{zu} (кг/см²)

Каучук—основа	Тип сажи	Содерж. сажи, вес. ч. на 100 вес. ч. каучука	σ_{zu}	Обр. А		Обр. В	Обр. С	
				Длина пореза, мм				
				1	2	2	0	2
				σ_0				
Натуральн.	Без сажи	—	2420	—	3000	4080	6100	—
Бутадиен-стирольн.	Без сажи	—	126	—	128	146	137	—
Натрий-бутадиен.	Без сажи	—	87,5	—	89	97,5	107,5	—
Натуральн.	Канальн.	40	2340	3100	3050	3020	4000	3500
Натуральн.	Термич.	40	1900	2000	2000	1930	2700	2500
Бутадиен-стирольн.	Канальн.	50	1610	1680	1700	1800	1950	1850
Бутадиен-стирольн.	Термич.	50	1060	1200	1100	1150	1200	1100
Натрий-бутадиен.	Канальн.	60	890	905	950	860	1000	900
Натрий-бутадиен.	Термич.	60	666	650	690	700	770	800

шинстве случаев, даже эти, несомненно, заниженные, значения оказались выше значений, определяемых из обычных испытаний на разрыв.

Критическое значение напряжения в вершине пореза σ_0 в пределе должно характеризоваться той прочностью, которой обладала бы испытываемая резина в отсутствие случайных дефектов либо структурных неоднородностей. Отсюда характеристическая энергия раздира в уравнении (2) также должна определяться не случайным значением упругой энергии E , получаемым из обычных испытаний на разрыв (по ГОСТ 270-53), а некоторым предельным значением E_0 , соответствующим весьма малым размерам объема, деформируемого в вершине растущего пореза.

Таким образом, соотношение (2) должно быть переписано в форме

$$T = dE_0 = dkE, \quad (3)$$

где $k = E_0/E$ — коэффициент, который тем больше, чем существеннее снижение прочности испытываемой резины за счет наличия в ней случайных дефектов, либо структурных неоднородностей.

Если в качестве первого приближения принять, что эффективный диаметр вершины пореза зависит лишь от способа нанесения пореза (и не зависит от свойств резины), то из (3) следует, что

$$k \sim \frac{T}{E}, \quad (4)$$

т. е. отношение характеристической энергии раздира к удельной энергии разрыва может служить мерой структурной неоднородности испытываемой резины.

В соответствии с имеющимися рекомендациями (5), структурная неоднородность может быть оценена статистическим методом, по разбросу показателей прочности.

В табл. 2 приведены коэффициенты изменчивости χ предела прочности σ_z и соответствующие значения отношения T/E , где: T — характеристическая энергия раздира, определенная по методу Гринсмита и Томаса (2,3)

а образцах, деформируемых при раздире «по типу простого растяжения»; — удельная энергия разрыва, вычисленная из диаграммы нагрузка — удлинение при испытании по ГОСТ 270-53.

Надо отметить, что нахождение T оказывается в ряде случаев весьма затруднительным, поскольку не всегда можно пренебречь работой растяжения образца по сравнению с работой его раздира (основное условие определения на образцах «по типу простого растяжения»).

Т а б л и ц а 2

Зависимость коэффициента изменчивости χ от прочности и отношения характеристической энергии раздира T (кГ/см) к удельной энергии разрыва E (кГ/см²). Испытания производились при 20° и скорости растяжения 500 мм/мин

Каучук—основа	Тип сажи	Содерж. сажи, вес. ч. на 100 вес. ч. каучука	χ	$\frac{T}{E} \cdot 10^2$
натуральн.	Без сажи	—	0,098	17,65
бутадиен-стирольн.	Без сажи	—	0,110	45,0
нитрил-бутадиен.	Без сажи	—	0,122	27,10
натуральн.	Канальн.	40	0,050	9,96
натуральн.	Термич.	40	0,036	5,75
бутадиен-стирольн.	Канальн.	50	0,046	12,60
бутадиен-стирольн.	Термич.	50	0,053	11,25
нитрил-бутадиен.	Канальн.	60	0,054	7,75
нитрил-бутадиен.	Термич.	60	0,069	15,80

Как следует из табл. 2, ненаполненные резины из некристаллизующихся каучуков ($\chi \geq 0,1$) более неоднородны, чем наполненные ($\chi < 0,07$). Для всех этих резин подтверждается соответствие значений χ и T/E .

Для резин из натурального каучука χ и T/E имеют небольшие значения, свидетельствующие об относительной однородности их структуры, причем существенных отличий между ненаполненными и наполненными резинами нет. Последнее хорошо согласуется с современными представлениями о благоприятном и аналогичном влиянии кристаллизации и наполнения на равномерность распределения напряжений в деформированной резине.

Таким образом, все приведенные факты находятся в удовлетворительном согласии с развитыми представлениями.

Особое поведение некоторых наполненных резин, обнаруживающих склонность к так называемому «узловатому раздиру», здесь не рассматривается. Дальнейшей задачей является рассмотрение и учет временной зависимости прочности.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступило
23 III 1959

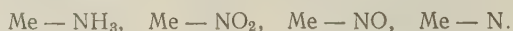
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. S. Rivlin, A. G. Thomas, J. Polym. Sci., 10, № 3, 291 (1953). ² A. G. Thomas, J. Polym. Sci., 18, № 88, 177 (1955). ³ H. W. Greensmith, A. G. Thomas, J. Polym. Sci., 18, № 88, 189 (1955). ⁴ H. W. Greensmith, J. Polym. Sci., 21, № 98, 175 (1956). ⁵ Л. М. Бегуновская, В. Г. Жакова, Б. К. Кармин, В. Г. Эпштейн, Сборн. Старение и утомление каучуков и резин и повышение их стойкости, 1955, стр. 31.

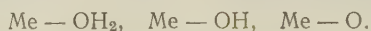
Член-корреспондент АН СССР Г. Б. БОКИЙ, Л. О. АТОВМЯН
и Т. С. ХОДАШЕВА

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ КРИСТАЛЛОХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РУТЕНИЯ И ОСМИЯ

Соединения рутения и осмия кристаллохимически изучены очень мало. Одной из интересных и своеобразных сторон химии комплексных соединений этих элементов является наличие в них некоторых устойчивых группировок металла с легкими атомами, главным образом кислородом и азотом. Связь металл — азот может быть разнообразной в зависимости от характера и числа других атомов, связанных с азотом:



Аналогичный ряд можно получить и для соединений, содержащих кислород:



Между этими рядами существует определенное сходство, как нам кажется, имеющее существенное значение для химии этих соединений, и на которое до сих пор не обращалось достаточного внимания.

Спецификой химии комплексных соединений рутения является прочная связь $\text{Ru}-\text{NO}$ ⁽¹⁾. Весьма характерно одновременное нахождение групп NO и OH во внутренней сфере комплекса, тогда как в комплексных соединениях других металлов в щелочном растворе происходит превращение нитрозо-группы в нитро-группу ⁽²⁾. В структурах двух соединений рутения этого типа ^(3, 4) (см. табл. 1) обнаружено, что группы NO и OH находятся в транс-положении друг к другу. Эти данные, несмотря на их малочисленность, по-видимому, не случайны.

Т а б л и ц а 1

Соединение	Источ- ник	Расстояние $\text{Me}-\text{N}$, Å	Рассто- яние $\text{N}-\text{O}$	Угол $\text{Me}-\text{N}-\text{O}$
$\text{Co}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]\text{NO}$	⁽⁶⁾			$\sim 135^\circ$
$[\text{RuNO}(\text{OH})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	⁽³⁾	2,07	1,14	$\sim 150^\circ$
$(\text{NH}_4)_2[\text{RuNO}(\text{OH})\text{Cl}_4]$	⁽⁴⁾	2,04	1,13	153°
$\text{CsFe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7\text{H}_2\text{O}$	⁽⁷⁾	1,57 и 1,67	1,20	$\sim 180^\circ$
$\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$		1,70	1,25	177°

Что касается связи нитрозо-группы с металлом, то она может существенно отличаться в разных соединениях. В случае связи типа



угол $\text{Me} - \text{N} - \text{O}$ составляет $90-105^\circ$; в случае



связь линейная ⁽⁵⁾. В табл. 1 приведены данные по структурам соединений, содержащих NO -группы. По мере перехода от типа (I) к типу (II) (сверху вниз) соответственно изменяются расстояния и углы в нитрозо-группе.

Ниже приводятся новые данные по структурам комплексных соединений рутения и осмия, содержащих в качестве аддендов NO, N, H₂O и Cl. Соединения K₂[RuNOCl₅] и K₂[RuCl₅H₂O] изоструктурны и принадлежат к искаженному структурному типу K₂PtCl₆. Детально исследована структура K₂[RuNOCl₅].

Связь Ru — N — O линейная, расстояние Ru — N = 1,70 Å и N — O = 1,25 Å, что согласуется с представлением связи как Me≡⁺N — ⁻O. Изучение связи Ru — NO будет продолжено в дальнейшем на соединении [RuNO(OH)(NO₂)₄].

Соединения осмия K₂Os₈NCl₅ и KOsNBr₄·2H₂O изоструктурны, несмотря на различие химических формул.

Эти соединения интересны необычностью шестого адденда — азота. До сих пор была определена одна структура с аналогичным азотом — KOsO₃N⁽⁸⁾. Интересно отметить, что при действии HCl на это соединение оно превращается в K₂OsNCl₅, причем тетраэдрический комплекс разрушается с сохранением единственной связи Os — N в новом октаэдрическом комплексе. По спектральным данным, связи Os — N в обоих соединениях одинаковы⁽⁹⁾.

В структурах K₂[OsNCl₅] и K[OsNBr₄H₂O]H₂O расстояние Os—N ~ 1,60 резко сокращено по сравнению с суммой ковалентных радиусов (1,35 + 0,55 = 1,90). Атом хлора, находящийся в транс-положении к атому азота, также имеет укороченное расстояние по координате N — Os — Cl (~2,1 Å), тогда как остальные 4 расстояния Os—Cl (2,4 Å) близки к сумме нормальных ковалентных радиусов (1,35 + 0,99).

Сокращение расстояний Os — N и Os — Cl лежат вне пределов возможных ошибок в определении координат атомов. Уточнение координат проводится методом дифференциального синтеза. Сокращение расстояния наводит на мысль о возможности существования в этом соединении линейной группы, аналогичной O — Os — O, как, например, в соединении K₂[OsO₂Cl₄]⁽¹⁰⁾.

Т а б л и ц а 2

Вид связи	Расст. Me—N, Å	Пример соединения и источник	Вид связи	Расст. Me—O	Пример соединения и источник
—NH ₃	2,23	[RuNO(OH)(NH ₃) ₄]Cl ₂ ⁽³⁾	Me—H ₂ O	~2,1	K[OsNBr ₄ H ₂ O]H ₂ O
—NO	2,07 2,04 1,70	[RuNO(OH)(NH ₃) ₄]Cl ₂ ⁽³⁾ (NH ₄) ₂ [RuNO(OH)Cl ₄] ⁽⁴⁾ K ₂ [RuNOCl ₅]	Me—ON	2,03 1,98	(NH ₄) ₂ [RuNO(OH)Cl ₄] ⁽⁴⁾ [RuNO(OH)(NH ₃) ₄]Cl ₂ ⁽³⁾
	~1,6	K ₂ [OsNCl ₅]		1,80	K ₄ [Cl ₅ Ru—O—Ru·Cl ₅] H ₂ O ⁽¹¹⁾
—N		K[OsNBr ₄ H ₂ O]H ₂ O	Me — O	1,85	K ₂ [OsO ₂ Cl ₄] ⁽¹⁰⁾

При рассмотрении приведенных выше рядов Me — N и Me — O для соединений Ru и Os обращает на себя внимание их большое сходство. В обоих случаях наблюдается укорочение расстояний Me — N и Me — O (см. табл. 2); кислородных соединений предельным членом ряда является либо двухлорное соединение с кислородным мостиком, либо соединение, содержащее линейную группировку O — Me — O. Последнее характерно для Os и некоторых других тяжелых металлов.

В ряду азотсодержащих соединений предельным членом являются раскисленные выше соединения осмия с азотом в качестве самостоятельного адденда. Но если в случае кислородсодержащих соединений осмия образуется линейная группа O — Os — O с укороченным расстоянием, то здесь

линейная группа может иметь вид $N - Os -$ адденд. При чем сокращение расстояния в случае $Os - N$ значительно, чем $Os - O$.

Гипотеза о существовании линейных групп у осмия дает возможность по-новому представить строение ряда комплексных соединений. Так, соединение состава $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ трактовалось Вернером как $K_2H_4[OsO_6]$ (¹²) Шарона — как $K_2[OsO_4(H_2O)_2]$ (¹³). Нам кажется естественным рассматривать его как соединение, содержащее группу осмия $K_2[OsO_2(OH)_4]$. Структурное исследование этого соединения начато.

Рассмотрение с этой точки зрения соединений осмия типа $Me_2^I(Me^{II}) \cdot [OsO_3X_2]_y \cdot nH_2O$, где $Me^I = NH_4, K, Ag$, $Me^{II} = Sr, Ba$, $X = NO$, $1/2 C_2O_4$, приводит к следующей структурной формуле:



Такое строение обоих типов соединений полностью согласуется с химическими свойствами и методами их получения (¹⁴).

Комплексные соединения, аналогичные рассмотренным в работе соединениям осмия, встречаются также у рутения и некоторых других металлов. Особенно интересными являются: $R_2[MeO_3(C_2O_4)]_x \cdot nH_2O$ ($Me = Mo, W, Tu$), $R_2[MeO_2 \Gamma_4]$ и $R[MeO\Gamma_5]$ ($Me = Ru, Cr, Mo, W, Re, Nb$). В этих соединениях, как нам кажется, также могут существовать линейные группировки типа $O - Me - O$ и $O - Me -$ адденд с укороченными расстояниями.

Следовательно, во всех рассмотренных в настоящей статье случаях один из координат октаэдрического комплекса существенно отличается от двух других.

Это предположение будет проверено на ряде примеров.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
12 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Е. Звягинцев, С. М. Старостин, Журн. неорг. хим., 2, в. 6, 128 (1957).
- ² Е. Е. Аддисон, Дж. Льюис, Усп. хим., 25, в. 9, 1120 (1959).
- ³ Г. Б. Бокий, Н. А. Парпиев, Кристаллография, 2, в. 5, 691 (1957).
- ⁴ Н. А. Парпиев, Г. Б. Бокий, Журн. неорг. хим., 2, в. 8, 1927 (1957).
- ⁵ Я. К. Сыркин, В. И. Белова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958 № 12, 1492.
- ⁶ P. Alderman, R. G. Owston, Nature, 178, № 4451, 1071 (1956).
- ⁷ G. Johanson, W. Lipscomb, J. Chem. Phys., 27, № 6, 1417 (1957).
- ⁸ F. M. Jaeger, J. E. Zanzinger, Proc. Acad. Amsterdam, 35, 610 (1932).
- ⁹ J. Lewis, G. Wilkinson, J. Inorg. and Nucl. Chem., 6, № 1, 12 (1958).
- ¹⁰ J. L. Hoard, J. D. Grenko, Zs. Kristallogr., (A), 87, 100 (1934).
- ¹¹ A. Mathieson, Acta Cryst., 5, 185 (1952).
- ¹² A. Вернер, Новые воззрения в области неорганической химии, 1936, стр. 113.
- ¹³ R. Chagnon, P. Pascal, Traite de Chimie Minerale, Paris, 2, 1932, p. 352.
- ¹⁴ M. L. Winterbert, Ann. chim. phys., 28, № 7, 15 (1903).

Академик Б. А. АРБУЗОВ, В. С. ВИНОГРАДОВА и Н. А. ПОЛЕЖАЕВА

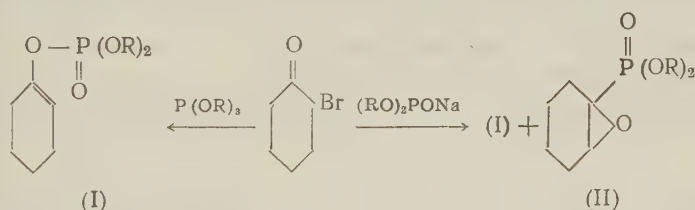
ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ЦИКЛОГЕКСАНОН-2-ФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Эфиры циклогексанон-2-фосфиновой кислоты представляют большой интерес с точки зрения изучения возможности таутомерии кетоэнольного а, как аналоги эфиров циклогексанон-2-карбоновой кислоты, таутомерия которых хорошо изучена.

Попытки получить эфир циклогексанон-2-фосфиновой кислоты обычными путями синтеза эфиров фосфиновых кислот, сделанные нами, не вели к желаемым результатам.

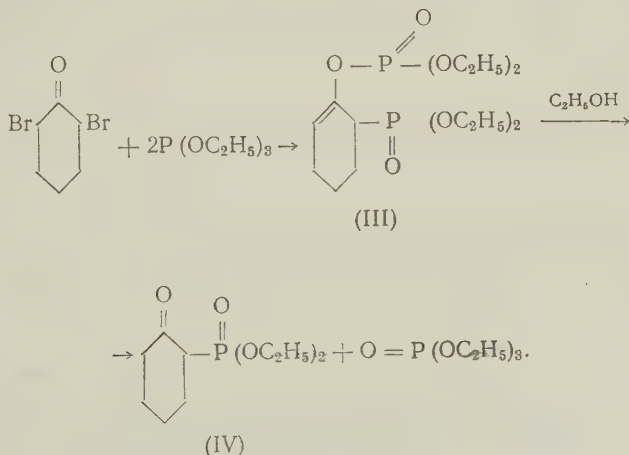
Реакция перегруппировки Арбузова как в случае хлорциклогексанона, так и в случае бромциклогексанона приводит к образованию циклогексенового эфира фосфорной кислоты.

Реакция Михаэлиса — Беккера дает эфир (I) наряду с эфиром эпоксициклогексан-фосфиновой кислоты (II)



Синтез диэтилового эфира циклогексанон-2-фосфиновой кислоты нам удалось осуществить следующим образом. Как известно (^{1,2}), α,α'-дигалоидоны реагируют с триалкилфосфитами с образованием диалкилфосфорного эфира энольной формы эфира β-кетофосфиновой кислоты, которые при этерификации спиртом дают эфир β-кетофосфиновой кислоты.

Аналогичная реакция была нами осуществлена, исходя из α,α'-дигалогенциклогексанона



При действии триэтилфосфита на $\alpha\alpha'$ -дибромциклогексанон был получен диэтилфосфорный эфир энольной формы эфира циклогексанон-2-фосфиновой кислоты (III) со следующими константами: т. кип. 172,5—173°/2,5 мм; d_4^{20} 1,1885; n_D^{20} 1,4652.

Спектр комбинационного рассеяния диэтилфосфорного эфира энольной формы эфира циклогексанон-2-фосфиновой кислоты (III) содержал следующие частоты* (см⁻¹): 645(0), 703(1), 748(2), 805(1), 850(0), 940(0), 1040(0), 1099(3), 1174(0), 1225(1), 1280(1), 1393(0), 1443(3ш), 1675(3), 2720(1), 2870(3), 2899(2), 2931(5ш), 2972(5), 3054(0).

Из частот спектра следует отметить частоту валентного колебания группы С=С 1675 см⁻¹ и очень слабую частоту группы С=Н при двойной связи 3054 см⁻¹. Перезэтерификация эфира (III) этиловым спиртом привела к диэтиловому эфиру циклогексанон-2-фосфиновой кислоты (IV) со следующими константами: т. кип. 119—121°/3,5 мм; d_4^{20} 1,1258; n_D^{20} 1,4654; M_{R_0} найдено 57,56.

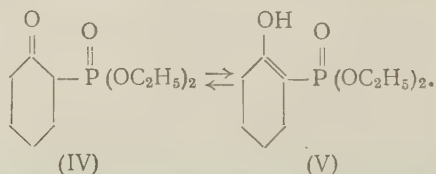
Эфир циклогексанонфосфиновой кислоты оказался интересным соединением. Молекулярная рефракция его лежит между значениями, вычисленными для кетонной формы (IV) (57,06) и энольной формы (V) (58,11).

С хлорным железом в спиртовом растворе он дает интенсивную фиолетово-красную окраску, характерную для энолов.

Наличие энोलизации было подтверждено титрованием эфира циклогексанон-фосфиновой кислоты бромом в присутствии β -нафтола по Майеру (1954). Титрование в спиртовой среде дало 9% энולה. Титрование в среде гексана дало 60% энולה.

Таким образом, как и в случае эфиров циклогексанон-2-карбоновой кислоты и других β -дикарбонильных соединений, в неполярном растворителе гексане равновесие сильно сдвигается в сторону энольной формы (5).

Приведенные данные указывают на наличие кетоэнольной таутомерии у эфира циклогексанон-2-фосфиновой кислоты



Наличие таутомерии было подтверждено также спектроскопическими измерениями.

Спектр комбинационного рассеяния света диэтилового эфира циклогексанон-2-фосфиновой кислоты содержал следующие частоты (см⁻¹): 242(1), 272(1д), 337(2ш), 285(1д), 446(1), 479(2), 525(1), 602(3), 658(5), 707(2), 753(2), 792(2), 824(3), 852(5), 900(0), 958(4), 986(0), 1025(3ш), 1053(0), 1078(1), 1101(3), 1119(2), 1135(2), 1180(4), 1225(1), 1246(1), 1282(2), 1356(2), 1396(1), 1422(6), 1451(7), 1631(7), 1662(0), 1711(3), 2720(2), 2767(0), 2867(5), 2900(3), 2934(6ш), 2973(4д).

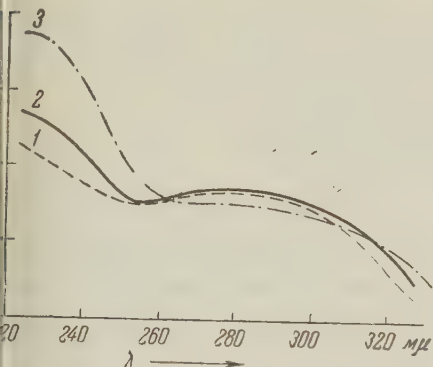
Как видно из приведенного спектра, частота 1711 см⁻¹ указывает на наличие кетонной группы, которая может принадлежать кетонной форме (IV). Интенсивная частота 1631 см⁻¹ должна быть отнесена к наличию группировки С=С, что указывает на присутствие энольной формы (V). Изучение поглощения в ультрафиолетовой области спектра подтвердило выводы о наличии кетонной и энольной форм диэтилового эфира циклогексанон-2-фосфиновой кислоты, сделанные на основании химических данных и данных спектров комбинационного рассеяния света.

На рис. 1 приведены у.ф.-спектры поглощения диэтилового эфира циклогексанон-2-фосфиновой кислоты в водном растворе (кривая 1), в ра-

* Спектр имеет темный фон. Улучшить спектр повторными перегонками вещества колбе Арбузова и в кювете перед фотографированием не удалось.

ре метилового спирта (кривая 2) и в изооктане (кривая 3). Спектр поглощения диэтилового эфира циклогексанон-2-фосфиновой кислоты имеет два максимума поглощения: 280 мμ, соответствующий поглощению C=O группы в энольной форме (IV), и максимум ~220 мμ.

Для максимума 280 мμ имеет место небольшое снижение поглощения в этере изооктана. Молекулярный коэффициент поглощения в области



1. У.-ф.-спектры поглощения диэтилового эфира циклогексанон-2-фосфиновой кислоты в растворе: 1 — в H_2O $C = 0,01446$; 2 — в CH_3OH $C = 0,01866$; 3 — в изооктане $C = 0,02310$

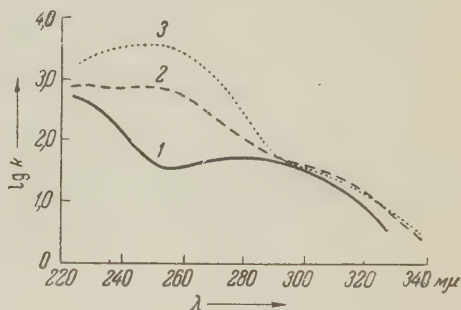


Рис. 2. У.-ф.-спектры поглощения диэтилового эфира циклогексанон-2-фосфиновой кислоты в растворе метилового спирта: 1 — $C = 0,01866$; 2 — то же + CH_3ONa , $C_{\text{вещ}} = 0,01671$, $C_{CH_3ONa} = 0,01653$; 3 — то же + CH_3ONa , $C_{\text{вещ}} = 0,01656$, $C_{CH_3ONa} = 0,08963$

280 мμ сильно зависит от природы растворителя: наименьшее значение получается в водном растворе ($\lg K = 2,32$), которое повышается в растворе метилового спирта ($\lg K = 2,75$) и сильно возрастает в растворе изооктана ($\lg K = 3,75$).

Таким образом, наблюдается влияние полярности растворителя на молекулярный коэффициент поглощения, аналогичное тому, которое имеет место в случае ацетоуксусного эфира (5) и других соединений, обладающих кето-энольной таутомерией.

На рис. 2 приведены у.-ф.-спектры поглощения диэтилового эфира циклогексанон-2-фосфиновой кислоты в растворе метилового спирта, содержащего метилат натрия. В щелочной среде в спектре диэтилового эфира циклогексанон-2-фосфиновой кислоты появляется максимум 250 мμ, соответствующий образованию энولات-ионов (рис. 2, 1 и 2).

Максимум сдвинут по отношению к максимуму, соответствующему энольной форме (V), примерно на 30 мμ. Подобного рода сдвиг наблюдается в некоторых 1,3-дикето-производных циклогексана (6). Как видно, величина максимума зависит от концентрации метилата натрия. Интересно отметить, что в случае диэтилового эфира фосфонацетона, как нами было отмечено ранее, в присутствии метилата натрия наблюдается аналогичный максимум поглощения (7).

Таким образом, на примере диэтилового эфира циклогексанон-2-фосфиновой кислоты показана возможность кето-энольной таутомерии у эфиров фосфиновых кислот, содержащих в углеводородном радикале, стоящем перед фосфором, в β-положении кетонную группу.

Экспериментальная часть

Действие триэтилфосфита на αα'-дибромциклогексанон. К 40 г дибромциклогексанона (8) (т. кип. 123—126°/6 мм) при комнатной температуре прибавлялся по каплям триэтилфосфит (52 г.)

Вначале происходило сильное разогревание и отгонялся бромистый этил. Последующее прибавление фосфита не вызывало сильного разогревания. Под конец колба нагревалась 1 час при 150—155° и 1 час при 185—190°. При нагревании выделялся бромистый этил. Всего выделилось 27,6 г бромистого этила (теория 34 г). Перегонка из колбы Арбузова дала следующие фракции: 1. 48—100°/2,5 мм 9 г; 2. 100—160°/2,5 мм 14,9 г; 3. 160—179°/2,5 мм 31,8 г.

Последующая перегонка третьей фракции с дефлегматором Видмера дало вещество (16,7 г) со следующими константами: т. кип. 172,5—173°/2,5 мм; d_0^{20} 1,1885; n_D^{20} 1,4652; MR_D найдено 86,19, $C_{14}H_{28}O_7P_2F_1$ вычислено 87,0

Найдено %: P 16,97
 $C_{14}H_{28}O_7P_2$. Вычислено %: P 16,75

Переэтерификация продукта с т. кип. 172,5—173°/2,5 мм. К спиртовому раствору этилата натрия, приготовленного из 0,3 г натрия, в 30 мл. абс. спирта, прилито 12,7 г продукта с т. кип. 172,5—173°. Колба, снабженная дефлегматором Видмера, нагревалась на водяной бане 2 часа. После нейтрализации ледяной уксусной кислотой (1 мл) и отгона спирта остаток разгонялся в вакууме.

Были получены фракции: 1. 66—76°/6,5 мм 4,9 г и 2. 110—116°/3 мм 4,5 г.

При вторичной перегонке первой фракции был выделен триэтилфосфид с т. кип. 66—66,5°/2,5 мм; d_0^{20} 1,0733; n_D^{20} 1,4048. При перегонке второй фракции было выделено вещество (3,5 г) со следующими константами: т. кип. 119—121°/3,5 мм; d_0^{20} 1,1258; n_D^{20} 1,4654; MR_D найдено 57,5; $C_{10}H_{19}O_4P$ вычислено: кетоформа 57,06; энольная форма 58,11.

Найдено %: P 13,20; 13,46
 $C_{10}H_{19}O_4P$. Вычислено %: P 13,24

Научно-исследовательский институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
5 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Пудовик, Л. Г. Салехова, ЖОХ, 26, 14 (1956). ² H. I. Jacobson, M. J. Griffin, S. Preis, E. V. Jensen, J. A. Chem. Soc., 79, 2608 (1957). ³ K. H. Meyer, Ber., 45, 2843 (1912); A. Hantzsch, Ber., 48, 1407 (1915). ⁴ K. H. Meyer, Ann., 380, 212 (1911). ⁵ P. Grossman, Zs. phys. Chem., 109, 305 (1924). ⁶ B. Eistert, W. Reiss, Ber., 87, 108 (1954). ⁷ Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, ДАН, 106, 465 (1956). ⁸ И. В. Мининская, А. С. Подберезина, ЖОХ, 28, 1501 (1958).

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ, С. Г. ТРЕСВЯТСКИЙ
и В. И. КУШАКОВСКИЙ

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОКИСЛОВ УРАНА В СРЕДЕ ВОЗДУХА

Настоящая работа была проведена в связи с противоречивыми сведениями (¹⁻⁶) о разложении закиси-окиси урана при нагревании.

Экспериментальная часть

1. Определение температуры разложения закиси-окиси урана в среде воздуха. Определение температуры разложения закиси-окиси урана на воздухе мы проводили путем непрерывного взвешивания ее в виде таблеток или порошка в процессе нагревания от комнатной температуры до 1600—1900°. Нагревание окислов до 1600—1900° нами осуществлялось в платиновых тиглях, а до более высоких температур в тиглях из окиси бериллия. Температуру измеряли платино—платинородиевой термопарой и оптическим пирометром с исчезающей нитью.

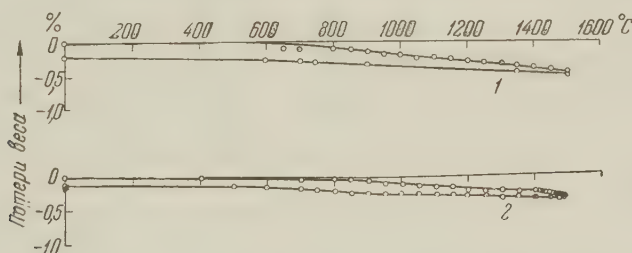


Рис. 1. Кривые изменения веса U_3O_8 при нагревании и охлаждении ее в криптоловой печи: 1 — опыт № 4 в открытом платиновом тигле; 2 — опыт № 6 в закрытом платиновом тигле

Для нагревания образцов использовали силитовую печь, криптоловую печь и печь типа Таммана. В последнем случае для создания воздушной среды печь была вставлена труба из окиси бериллия, а между угольной трубой (внутренний диаметр 60 мм) и трубой из окиси бериллия (внутренний диаметр 34 мм) пропускали аргон. Для непрерывного взвешивания образцов использовали аналитические весы, чувствительность которых вследствие потоков газа в печи была равна 0,0005 — 0,001 г. Точность взвешивания обеспечивается нами равной $\pm 0,001$ г. Навеску обычно брали равной 6—8 г. Максимальная потеря веса за счет отщепления кислорода для таких навесок составляет 0,2—0,3 г и обнаруживается с достаточной точностью. Продолжительность опытов во всех случаях была приблизительно одинаковой и составляла 8 час. На рис. 1 и 2 приведены кривые изменения веса закиси-окиси урана при нагревании и охлаждении в среде воздуха.

При нагревании закиси-окиси урана до 1400° в силитовой печи были получены кривые, подобные кривым рис. 1, а при нагревании в печи типа

Таммана до 1800° — подобные кривым рис. 2. Подобие кривых, полученных с использованием различных видов печей, позволяет сделать вывод о том, что состав газов в печах во всех случаях был близок к составу воздуха.

Как следует из кривых рис. 1 и 2, при 1500° начинается интенсивное разложение окисла урана, и образующаяся при этом фаза снова поглощает

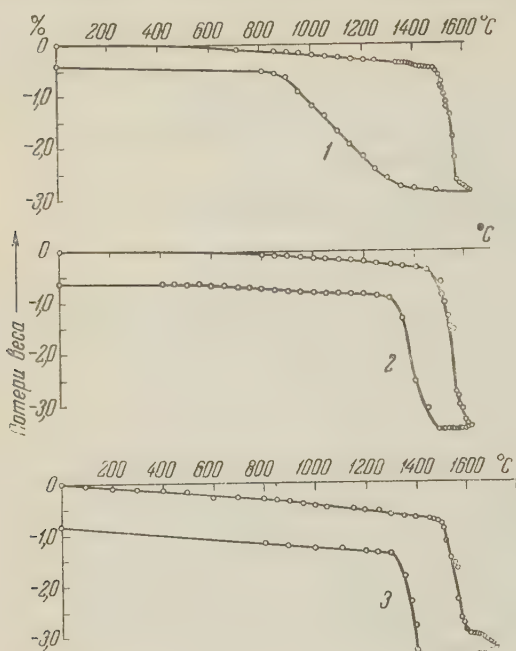


Рис. 2. Кривые изменения веса U_3O_8 при ее нагревании и охлаждении в криптоловой печи: 1 — опыт № 2 в закрытом платиновом тигле; 2 — опыт № 5 в открытом платиновом тигле; 3 — опыт № 13 в открытом тигле из окиси бериллия

кислород ниже этой температуры. Однако вес образца никогда не возвращался к первоначальному значению, что указывало на летучесть окислов урана.

Летучесть заметна при нагревании закиси-окиси урана до 1500° и составляет в этом случае 0,1–0,2%. При нагревании до 1600 – 1700° летучесть составляет из закрытого тигля 0,3%, а из открытого тигля 0,6–0,7%. При нагревании окислов урана выше 1700° летучесть значительно возрастает и уже при нагревании до 1800° составляет 3–4%, при 1900 – 1950° образец испаряется почти нацело за короткий промежуток времени, равный 10–20 мин. При разложении 7–8 г закиси-окиси урана выделяется около 200–250 см³ кислорода. Объем тигля, используемого в опытах, равнялся 5–7 см³. Поэтому можно предположить, что выделяющийся при диссоциации кислород уносит с собой из тигля азот и это приводит к повышению парциального

давления кислорода, величина которого в процессе разложения стремится к 1 атм.

2. Определение фазового состава продуктов диссоциации закиси-окиси урана. Судить с достаточной точностью о степени восстановления закиси-окиси урана по кривым изменения веса не представляется возможным вследствие улетучивания не только кислорода, но и самих окислов урана. Поэтому для определения фазового состава при различных температурах использовали закаленные образцы. Образцы нагревали как указано выше, а закалку проводили путем сбрасывания образцов вместе с тиглем в воду со льдом. Фазовый состав закаленных образцов определяли путем снятия порошковых рентгенограмм на $K\alpha$ -медном излучении в камерах диаметром 85 мм. Отношение O : U рассчитывали по рисунку закаленных образцов после прокалывания их на воздухе при 700 – 800° в течение 1-го часа. При этом считали, что продуктом окисления является U_3O_8 стехиометрического состава. Результаты приведенных исследований приведены в табл. 1.

Из результатов описанных 2 серий опытов можно заключить, что при нагревании в среде воздуха закись-окись урана начинает заметно терять кислород уже при 900° , однако до 1450° количество кислорода в окисле в

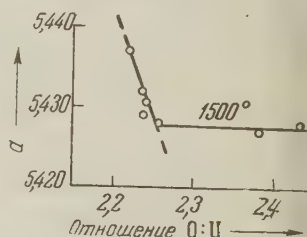


Рис. 3. Зависимость периода решетки U_4O_9 от содержания кислорода

Т а б л и ц а 1

Результаты исследования закаленных образцов

Исходный окисел	Условия термич. обработки					Конечный состав	Результаты рентгено-графич. анализа	
	Среда или тип печи	Т-ра °С	время выдержки мин.	условия охлаждения	период решетки кубической фазы, кХ		присутствующие фазы	
UO ₂	Вакуум 10 ⁻²	2000	60	В печи	UO _{2,6}	5,4597	UO ₂ α-U ₃ O ₈	
U ₃ O ₈	Боздух	800	300	Те же	UO _{2,667}			
То же	Криптол. печь	1400	60	Закал. в воду	UO _{2,621}			
То же	То же	1450	180	Те же	UO _{2,628}	5,428	UO _{2,6} -фаза* UO _{2,6} -фаза U ₄ O ₉ +UO _{2,6} U ₄ O ₉ U ₄ O ₉ U ₄ O ₉ U ₄ O ₉	
То же	То же	1500	20	Те же	UO _{2,432}			
То же	То же	1550	40	Те же	UO _{2,26}			
То же	То же	1600	22	Те же	UO _{2,241}			
То же	То же	1700	15	Те же	UO _{2,237}			
То же	То же	1850	300	Те же	UO _{2,237}			
То же	Печь Там-мана с трубой из BeO	1400	60	Те же	UO _{2,635}			
То же	То же	1550	60	Те же	UO _{2,383} UO _{2,22}	5,4272	UO _{2,6} -фаза	
То же	Плавлен. в электр. дуге на воздухе	2700		Те же	По восстановлению: UO _{2,217}			5,437

* Применяется терминология Хекстра⁷ и Зигеля⁽¹⁾.

е соответствует формуле $\text{UO}_{2,63}$. Рентгенограмма окисла такого состава отличается от рентгенограммы, полученной с U_3O_8 . Расчет параметров решетки $\text{UO}_{2,63}$ как орторомбической фазы, дает следующие величины: $a = 6,713$ кХ; $b = 3,957$ кХ; $c = 4,145$ кХ. Соответствующие периоды для U_3O_8 по нашим расчетам равны: $a = 6,714$ кХ; $b = 3,966$ кХ; $c = 4,161$ кХ. Точность определения параметров решетки составляет $\pm 0,002 - 0,003$ кХ. В образце, закаленном 1500° , рентгенографически обнаруживаются две фазы: U_4O_9 и, по-видимому, $\text{UO}_{2,6}$ -фаза. При более высоких температурах вплоть до температуры плавления в равновесии с окислом при атмосферном давлении находится U_4O_9 . Причем с повышением температуры содержание кислорода в окисле уменьшается, что, в свою очередь, вызывает увеличение периода c (см. рис. 3).

Полученные результаты позволили и дополнить высокотемпературную

4. Диаграмма состояния системы $U-O$.
— (2), б — авторы данной работы, в — (6)

часть диаграммы состояния системы $U'_2 - O$, построенную Аккерманом ⁽²⁾ результатам исследования различных авторов (см. рис. 4).

Согласно Аккерману ⁽²⁾, между UO_2 и U_4O_9 существует двухфазная область до 1100° , однако Гренволд ⁽³⁾ высокотемпературным рентгенографическим анализом обнаружил, что выше 900° указанные окислы образуют непрерывный ряд твердых растворов. Согласно нашим данным, образцы составов $\text{UO}_{2,083}$, $\text{UO}_{2,14}$ и $\text{UO}_{2,08}$, обожженные в вакуумной (10^{-1} мм рт. ст.) печи с угольной трубой при $1050, 1100$ и 1600° , соответственно, оказались двухфазными и состояли из UO_2 и U_4O_9 . Однако обнаруженные нами две фазы могли образоваться при распаде твердого раствора вследствие недостаточной скорости охлаждения.

Поступило
2 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Р. Хоекстра, S. Siegel, Докл. на I Международн. конфер. по мирному использованию атомной энергии, США, 1955, P/737. ² R. J. Akkerman, Диссертация, 1955, A.N.L.— 5482, Sept. 14. ³ F. Gronvold, J. Inorg. Nucl. Chem. **1**, № 6, 357 (1955). ⁴ J. M. Ward, J. R. Johnson, J. Franklin Inst., **260**, 4 (1955). ⁵ J. R. Johnson, S. D. Fulkerson, A. J. Taylor, J. Am. Cer. Soc. **36**, № 3, 112 (1957). ⁶ Н. Р. Хоекстра, S. Siegel et al., J. Phys. Chem., **59**, 136 (1955).

И. Ф. ЛУЦЕНКО и М. КИРИЛОВ

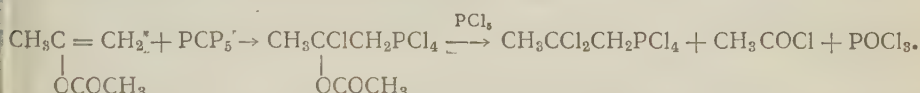
ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ ХЛОРВИНИЛКЕТОНЫ

ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ХЛОРВИНИЛКЕТОНОВ ИЗ ВИНЛАЦЕТАТА И ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТАТА

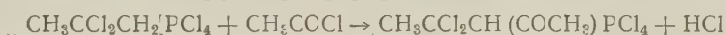
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 24 IV 1959)

В настоящей статье излагаются результаты изученной нами реакции пятихлористого фосфора с простейшими энолацетатами — винилацетатом и изопропенилацетатом; с помощью этой легко идущей реакции нами синтезированы первые представители нового класса фосфорорганических соединений — фосфорилированные β-хлорвинилкетоны.

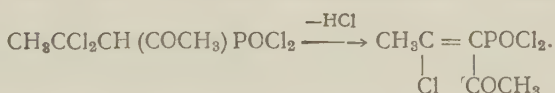
Взаимодействие изопропенилацетата с пятихлористым фосфором может быть представлено следующим образом:



На этой стадии реакция не останавливается. Выделившийся хлористый ацетил гладко ацетирует фосфорорганическое соединение.



Действием сернистого газа PCl_4 -группа переводилась в POCl_2 -группу. Выделить хлорангидрид α-ацетил-β,β-дихлорпропил-фосфиновой кислоты не удалось, так как он мало устойчив и частично уже при проведении реакции полностью при перегонке в вакууме отщепляет хлористый водород, давая хлорангидрид α-ацетил-β-хлорпропенилфосфиновой кислоты.



Однако хлорангидрид α-ацетил-β,β-дихлорэтилфосфиновой кислоты, полученный при реакции пятихлористого фосфора с винилацетатом, вполне устойчив и при перегонке не отщепляет хлористый водород. В описанных нами условиях проведения реакции выход хлорангидрида α-ацетил-β,β-дихлорэтилфосфиновой кислоты доходит до 85—90%, а выход хлорангидрида α-ацетил-β-хлорпропенилфосфиновой кислоты составляет 70%.

Приведенные уравнения реакций показывают, что на каждый моль энолацетата следует брать два моля пятихлористого фосфора, из которых один моль идет на присоединение по кратной связи энолацетата, а второй моль на замену ацетоксигруппы на хлор и на образование хлористого ацетила. Действительно, если проводить реакцию, беря изопропенилацетат и пятихлористый фосфор в отношении моль на моль, выход фосфорилированного β-хлорвинилкетона не превышает 40%. При введении в реакцию двойного молярного количества пятихлористого фосфора выход фосфорорганического соединения резко увеличивается. Синтезированные хлорангидриды обычным образом с помощью спирта и пиридина переводились в эфиры фосфиновых кислот. Следует указать, что применение такого метода этерифика-

ции к хлорангидриду α -ацетил- β,β -дихлорэтилфосфиновой кислоты привело к частичному отщеплению хлористого водорода и не позволило выделить чистое соединение. Аналитически чистое соединение было получено при проведении этерификации в отсутствие оснований. При действии триэтиламина на эфир α -ацетил- β,β -дихлорэтилфосфиновой кислоты происходит отщепление хлористого водорода и с 88%-м выходом образуется эфир α -ацетил- β -хлорвинилфосфиновой кислоты.

Полученные новые типы фосфорорганических соединений будут нами использованы для различных синтезов, свойственных β -хлорвинилкетонам и прежде всего для получения фосфорилированных гетероциклических соединений пиразольного, изоксазольного и пиридинового рядов.

Экспериментальная часть

Получение хлорангидрида α -ацетил- β,β -дихлорэтилфосфиновой кислоты. К суспензии 125 г (0,6 г-моля) пятихлористого фосфора в 150 мл четыреххлористого углерода прибавляют в течение 45 мин. при перемешивании 29,5 г (0,3 г-моля) свежеперегнанного винилацетата, поддерживая температуру реакционной смеси 15—17°. Перемешивание продолжают еще 2 час., постепенно повышая температуру бани до 40°. Затем пропускают сернистый газ (при охлаждении водой), до полного растворения осадка, отгоняют в вакууме при 30—35° растворитель, хлористый тионил и хлорокись фосфора. Остаток перегоняют в вакууме.

Получено 66 г (85% теории) хлорангидрида α -ацетил- β,β -дихлорэтилфосфиновой кислоты; т. кип. 94—95°/2 мм; n_D^{20} 1,5100; d_4^{20} 1,5464; MR_D 49,88; выч. 48,47.

Найдено %: С 18,44, 18,48; Н 2,11, 2,07; Р 12,04, 11,75; Cl 54,86, 55,03
 $C_4H_5O_2Cl_4P$. Вычислено %: С 18,63; Н 1,96; Р 12,02; Cl 54,86

Получение диэтилового эфира α -ацетил- β,β -дихлорэтилфосфиновой кислоты. 1. В отсутствие основания. К раствору 51,6 (0,2 г-моля) свежеперегнанного хлорангидрида α -ацетил- β,β -дихлорэтилфосфиновой кислоты в 150 мл эфира прибавляют в течение 1/2 часа при перемешивании 18,4 г (0,4 г-моля) абс. этилового спирта, разбавленного 25 мл эфира. Затем нагревают 2 час. на водяной бане при 25—30°, продувают в течение 1 час. воздух и перегоняют в вакууме.

Получено 34,7 г (62,5 % теории) диэтилового эфира α -ацетил- β,β -дихлорэтилфосфиновой кислоты. Т.кип. 111—112°/2 мм, n_D^{20} 1,4620 d_4^{20} 1,2465, MR_D 61,11; выч. 59,75.

Найдено %: С 34,52; 34,87; Н 5,65; 5,71; Р 11,66; 11,21. Cl 25,44; 25,37
 $C_8H_{15}O_4Cl_2P$. Вычислено %: С 34,67; Н 5,46; Р 11,18; Cl 25,59

2. В присутствии пиридина. К раствору 81,7 г (0,317 г-моля) хлорангидрида в 200 мл серного эфира прибавляют по каплям смесь 29,5 г (0,634 г-моля) абс. этилового спирта и 50 г (0,634 г-моля) пиридина при перемешивании и охлаждении до —5—10°. На следующий день соль отсасывают, промывают эфиром, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Получено 45,6 г (52% теории) диэтилового эфира α -ацетил- β,β -дихлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 111—112°/2 мм. Даже после двух — трех перегонок вещество содержит небольшую примесь эфира α -ацетил- β -хлорвинилфосфиновой кислоты.

Найдено % : С 35,72, 35, 99; Н 5,87, 6,04; Р 11,67, 11,06.

Получение диэтилового эфира α -ацетил- β -хлорвинилфосфиновой кислоты. К раствору 25,5 г (0,092 г-моля) диэтилового эфира α -ацетил- β,β -дихлорэтилфосфиновой кислоты в 100 мл

изола прибавляют 9,3 г (0,092 г-моля) триэтиламина и нагревают с обратным холодильником в течение 2 часов. Образовавшуюся соль отсасывают и промывают бензолом; бензольный раствор промывают один раз 25—30 мл концентрированного водного раствора сернокислого натрия и сушат над сернокислым магнием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получено 19,45 г (88% теории) диэтилового эфира α -ацетил- β -хлорвинилфосфиновой кислоты. Т. кип. $102-103^{\circ}/2\text{мм}$; n_D^{20} 1,645; d_4^{20} 1,1861; MR_D 56,83; выч. 54,42.

Найдено %: С 39,49, 39,85; Н 6,09, 6,23; Р 13,20, 12,65; Cl 14,79, 14,58
 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{ClP}$. Вычислено %: С 39,93; Н 5,86; Р 12,87; Cl 14,73

Получение хлорангидрида α -ацетил- β -хлорпропенилфосфиновой кислоты. К суспензии 83,2 г (0,4 г-моля) трихлористого фосфора в 100 мл CCl_4 прибавляют по каплям при перемешивании 20 г (0,2 г-моля) свежеперегнанного изопропенилацетата. Перемешивание продолжают еще $\frac{1}{2}$ часа, постепенно повышая температуру бани до $70-75^{\circ}$. На следующий день пропускают сернистый газ (при охлаждении дой) до полного растворения осадка. Затем отгоняют растворитель, хлористый тионил и хлорокись фосфора в вакууме при $30-35^{\circ}$; остаток перегоняют при 5 мм остаточного давления. После небольшого предгона (3—4 г) получают хлорангидрид α -ацетил- β -хлорпропенилфосфиновой кислоты; кип. $120-127^{\circ}/5\text{мм}$. Выход 33 г (70% теории). При повторной перегонке вещество кипело при $112-113^{\circ}/1,5\text{ мм}$, n_D^{20} 1,5233; d_4^{20} 1,4413; MR_D 49,94; выч. 75.

Найдено %: С 25,30; 25,14; Н 2,65, 2,64; Р 13,02, 13,22; Cl 45,48; 45,43
 $\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_3\text{P}$. Вычислено %: С 25,50; Н 2,57; Р 13,16; Cl 45,18

Получение диэтилового эфира α -ацетил- β -хлорпропенилфосфиновой кислоты. К раствору 80 г (34 г-моля) свежеперегнанного хлорангидрида α -ацетил- β -хлорпропенилфосфиновой кислоты в 200 мл серного эфира прибавляют по каплям при охлаждении и перемешивании смесь 55,7 г (0,68 г-моля) пиридина и 32 г (68 г-моля) абс. этилового спирта. Образовавшуюся соль отсасывают, промывают эфиром, эфир отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Получено 65,4 г (75% от теории) диэтилового эфира α -ацетил- β -хлорпропенилфосфиновой кислоты; т. кип. $114-115^{\circ}/1\text{ мм}$, n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 1,1726; MR_D 60,70; выч. 59,04.

Найдено %: С 42,46; 42,50; Н 6,61, 6,56; Р 12,06; 11,69; Cl 13,98; 13,89
 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{ClP}$. Вычислено %: С 42,44; Н 6,33; Р 12,16; Cl 13,92

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 IV 1959

А. А. МЕНЬКОВ, Л. Н. КОМИССАРОВА, Ю. П. СИМАНОВ
и академик Викт. И. СПИЦЫН

О СЕЛЕНИДЕ И ТЕЛЛУРИДЕ СКАНДИЯ

Селениды и теллуриды редкоземельных элементов представляют интерес в качестве полупроводниковых материалов. В литературе описаны некоторые свойства селенидов трехвалентных лантаноидов и скандия, полученные из безводных хлоридов (1). Данные о кристаллической структуре селенидов этих элементов отсутствуют. Теллуриды известны лишь для двухвалентных церия, европия, самария и иттербия (2,3,4). Теллуриды трехвалентных редкоземельных элементов в литературе не описаны.

Селенид и теллурид скандия были синтезированы нами из элементов. Металлический скандий получен кальцийтермическим восстановлением безводного хлорида скандия, синтез которого проводился путем хлорирования спектрально-чистой окиси скандия с углем при 1000° (5). Указанная окись скандия содержала менее 0,005% примесей. Для ее получения использовались метод роданидной экстракции и осаждение оксалата скандия (6). Селен марки «для выпрямителей», чистоты >99,99%, дополнительно не очищался. Теллур высокой степени чистоты, >99,99%, получался из технического теллура, содержащего ~5% примесей селена, меди, свинца и железа. Отделение селена осуществлялось двукратным переосаждением двуокиси теллура, что снижало его содержание с 0,5% до <0,0002% (7).

Таблица 1
Рентгенографический анализ селенида скандия

№ линии	Интенсивн.	hkl	d, кХ		a _{найд} , кХ	№ линии	Интенсивн.	hkl	d, кХ		a _{найд} , кХ
			найд.	рас-счит.					найд.	рас-счит.	
1	4	111	3,118	3,121	5,400	10	2	333+511	1,040	1,040	5,400
2	5	200	2,701	2,702	5,401	11	3	440	0,9552	0,9557	5,400
3	5	220	1,910	1,911	5,401	12	2	531	0,9141	0,9137	5,400
4	5	311	1,629	1,630	5,400	13	5	600+442	0,9008	0,9008	5,400
5	5	222	1,560	1,560	5,405	14	5	620	0,8555	0,8546	5,410
6	2	400	1,352	1,351	5,408	15	1	533	0,8249	0,8244	5,400
7	2	331	1,240	1,240	5,405	16	5	622	0,8145	0,8149	5,400
8	5	420	1,209	1,209	5,405						
9	5	422	1,104	1,104	5,405						

$$a_{cp} = 5,405 \pm 0,005 \text{ кХ}$$

От тяжелых металлов теллур отделялся после его восстановления сернистым газом возгонкой в высоком вакууме (10^{-4} — 10^{-5} мм рт. ст.) при 400° (8).

Для синтеза селенида и теллурида скандия навески скандия и селена (теллура) порядка 3—5 г, взвешенные с точностью до 0,0001 г в атомном отношении 2:3, тщательно перемешивались и помещались в кварцевую

готовки для ампул объемом ~ 10 мл, которые затем откачивались до 10^{-4} — 10^{-5} мм рт. ст. и запаивались. Ампулы со смесью теллура и скандия нагрелись в электрической печи 3 час. при 400° , после чего за 5 час. температура повышалась до 500° и за последующие 4 час. до 1000° . При синтезе селенида скандия температурный режим несколько изменялся. Сначала смесь держивалась при 300° в течение 3 час., затем за 5 час. температура повышалась до 500° , наконец, 1000° достигалась за 5 час. При 1000° халькогениды скандия отжигались в течение 6 час.

Таблица 2

Рентгенографический анализ теллурида скандия

№ линии	Интенсивн.	hkl	d , кХ		a найд, кХ	№ линии	Интенсивн.	hkl	d , кХ		a найд, кХ
			найд.	расчит.					найд.	расчит.	
1	$1/2$	*	3,580	—	—	15	4	422	1,184	1,185	5,801
2	3	111	3,360	3,352	5,819	16	4	333+511	1,117	1,117	5,805
3	5	200	2,909	2,902	5,818	17	2	440	1,027	1,027	5,805
4	$1/2$	*	2,613	—	—	18	5	531	0,9813	0,9813	5,805
5	$1/2$	*	2,347	—	—	19	5	600+442	0,9677	0,9675	5,806
6	1	(333) ₂	2,230	—	—	20	5	620	0,9177	0,9179	5,803
7	5	220	2,056	2,053	5,813	21	2	533	0,8849	0,8853	5,802
8	$1/2$	(620) ₂	1,835	—	—	22	4	622	0,8754	0,8752	5,806
9	4	311	1,750	1,750	5,805	23	3	(1262) ₂	0,8592	—	—
10	4	222	1,676	1,676	5,805	24	3	444	0,8377	0,8379	5,803
11	1	(640) ₂	1,612	—	—	25	4	711+551	0,8128	0,8128	5,805
12	2	400	1,451	1,451	5,805	26	4	640	0,8048	0,8050	5,803
13	3	331	1,330	1,331	5,801	27	4	642	0,7761	0,7757	5,808
14	4	420	1,296	1,298	5,794						

$$a_{\text{ср}} = 5,805 \pm 0,005 \text{ кХ}$$

* Вероятно, случайная примесь

Селенид и теллурид скандия представляют собой неплавленные кристаллические порошки: первый коричнево-фиолетового, а второй черного цвета. Полученные халькогениды были исследованы рентгенографически по методу порошка. Съемки производились на электронной трубке БСВ с медным анодом без фильтра. Интенсивность линий оценивалась визуально по пятикратной шкале. Промер рентгенограмм производился на компараторе с точностью отсчета 0,05 мм. Результаты рентгенографического анализа представлены в табл. 1 и 2; β -линии не приводятся.

Таблица 3

Значение плотности и z для теллурида и селенида скандия

Соединение	Плотн., г/см ³		z	
	пикнометрич. при 22°	рентгенографич.	из пикнометрич. плот.	теоретич.
Sc_2Te_3	5,26	5,32	1,32	$1\frac{1}{3}$
Sc_2Se_3	4,51	4,55	1,32	$1\frac{1}{3}$

Все 16 линий снимка селенида скандия хорошо индицируются в кубической гранецентрированной решетке с $a = 5,405 \pm 0,005$ кХ (см. табл. 1). Из 7 линий снимка теллурида скандия, перечисленных в табл. 2, удовлетворительно индицируется в кубической гранецентрированной решетке с $a = 5,805 \pm 0,005$ кХ 20 линий. Если принять во внимание линии №№ 6, 8, 1, 23 снимка Sc_2Te_3 , то они получают запрещенные структурным фактором индексы (333)₂, (620)₂, (640)₂, (1262)₂ в удвоенной решетке с $a = 11,61 \pm 0,01$ кХ. Неиндицированные слабейшие три линии на снимке Sc_2Te_3 (№№ 1, 4, 5) не могут быть приписаны ни металлическому скандию, ни теллуру и происходят, вероятно, от случайных примесей.

Пикнометрическим методом с использованием бромформа нами были определены плотности селенида и теллурида скандия при 22° (см. табл. 3).

Полученное значение плотности для селенида скандия хорошо совпадает с литературными данными, $4,52 \text{ г/см}^3$ (¹).

Исходя из молекулярных весов Sc_2Se_3 и Sc_2Te_3 , пикнометрических плотностей и параметров решеток, число формульных единиц в элементарной ячейке обоих соединений, $z = 1\frac{1}{3}$ (см. табл. 3). Таким образом, кристаллическая структура как селенида, так и теллурида скандия относится к структурному типу $\gamma' = \text{Al}_2\text{O}_3$ (⁹). Структуры дефектны по отношению к ионам скандия. Для теллурида скандия наличие линий №№ 6, 8, 11, 23 указывает на частичный переход структуры $\gamma' = \text{Al}_2\text{O}_3$ в структуру $\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$ с упорядоченным распределением ионов скандия.

Сходные структуры мы находим у теллурида индия In_2Te_3 (¹⁰), а также у селенида и теллурида галлия Ga_2Se_3 и Ga_2Te_3 (¹¹); их можно причислить к типу сфалерита, но с дефектами по отношению к ионам металла. Наличие же сильных линий (200) у селенида и теллурида скандия, несомненно, заставляет их отнести к структурному типу $\gamma' = \text{Al}_2\text{O}_3$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Klemm, A. Koczy, Zs. anorg. u. allgem. Chem., **233**, 84 (1937). ² E. Montignie, Bull. Soc. chim. France, **14**, 748 (1947). ³ W. Klemm, H. Senff, Zs. anorg. u. allgem. Chem., **241**, 259 (1939). ⁴ H. Senff, W. Klemm, Zs. anorg. u. allgem. Chem., **242**, 92 (1939). ⁵ F. Petrů, V. Procházka, B. Hájek, Chemické listy, **50**, № 11, 1696 (1956). ⁶ W. Fischer, R. Bock, Zs. anorg. u. allgem. Chem., **249**, 146 (1942). ⁷ А. С. Пашинкин, А. А. Меньков, А. В. Новоселова, Журн. неорг. хим., **2**, 826 (1957). ⁸ А. В. Новоселова, А. С. Пашинкин, А. А. Меньков, А. Э. Гольденберг, Изв. Высш. уч. зав., хим. и хим. технол., **1**, № 6, 9—13 (1958). ⁹ Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, М., 1954, стр. 409. ¹⁰ H. Hahn, W. Klingler, Zs. anorg. Chem., **260**, 97 (1949). ¹¹ H. Hahn, W. Klingler, Zs. anorg. Chem., **259**, 135 (1949).

А. П. МЕЩЕРЯКОВ

О ПЛОТНОСТИ И СЕМЕЙСТВАХ ИЗОАЛКАНОВ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 10 IV 1959)

Возможное число низших изомерных алканов было определено Бутлеровым ⁽¹⁾, высших — в работах ⁽²⁻⁶⁾. Первый изоалкан-2-метилпропан был синтезирован Бутлеровым ⁽¹⁾. К настоящему времени получены все предсказанные на основе теории химического строения изомеры алканов состава $C_4 - C_{10}$. Количество синтезированных алканов состава $C_{12} - C_{36}$ велико ⁽⁷⁻¹⁰⁾.

Изоалканы, в зависимости от их строения, могут обладать большей или меньшей плотностью по сравнению с плотностью *n*-алканов с тем же числом углеродных атомов. Среди изоалканов, начиная с углеводородов состава C_7H_{16} , преобладают изомеры с большей плотностью, чем плотность алканов. Так, из 9 изомерных гептанов 5 изомеров, из 18 изомерных октанов 12 изомеров, из 35 нонанов 27 изомеров и из 75 деканов 64 изомера обладают большей плотностью, чем плотность соответствующих *n*-алканов. Сравнение плотности известных алканов показывает, что среди них нет двух изомеров одного и того же состава с абсолютно одинаковой плотностью, близкие по химическому строению изомеры могут иметь также и весьма низкую плотность, различающуюся лишь в четвертом и пятом знаках. Поскольку большинство разветвленных алканов состава $C_{12}H_{26}$ и выше не синтезировано, а сплошной их синтез является практически трудной задачей, целесообразно из множества изомеров избрать для расчета плотности только некоторые интересующие нас изоалканы и затем, если это окажется необходимым, синтезировать их. Плотность изомерных гептанов и октанов рассчитывалась на основе молекулярных объемов групп Хеггинсом ⁽¹¹⁾, плотность нонанов, деканов и ундеканов рассчитана Френсисом ⁽¹²⁾ на основании выведенных им инкрементов плотности для изоалканов 9 типов разной степени разветвления. Татевским ⁽¹³⁾ предложена схема расчета молекулярных объемов алканов на основе подтипов связей атомов, образующих молекулу, и так называемых «постоянных» эффективных объемов этих подтипов связей, позволяющая рассчитывать плотность алканов, исходя из формулы их химического строения.

По этой схеме ⁽¹³⁾ молекулярный объем алканов при 20° в мл/моль $n_{12}A_{12} (41,47) + n_{13}A_{13} (33,96) + n_{14}A_{14} (30,00) + n_{22}A_{22} (15,96) + n_{23}A_{23} (0,65) + n_{24}A_{24} (0,98) + n_{33}A_{33} (-5,40) + n_{34}A_{34} (-13,20) + n_{44}A_{44} (-22,90)$, где A — постоянные эффективных объемов подтипов связей и в скобках их значения; $d_{расч}^{20} = (M/v_M^{20})_{расч}$, где M — молекулярный вес алкана; n — число различных подтипов связей алкана.

Этот приближенный расчет плотности алканов по Татевскому ⁽¹³⁾ по сравнению с другими способами дает данные, более совпадающие с экспериментальными. Однако так называемые «постоянные» эффективных объемов связей рассчитаны на основе экспериментальных данных, относящихся преимущественно к алканам состава $C_6 - C_{11}$ и в меньшей мере к высшим, поскольку их меньше известно. Расчет плотности сложных по химическому

строению высших изоалканов по схеме ⁽¹³⁾ сглаживает различия в геометрии молекул * и не учитывает взаимного влияния связей атомов. В связи с этим расчетные данные могут несколько отличаться от экспериментальных в третьем и четвертом знаках (иногда достигая даже 0,015) и, по-видимому, в дальнейшем, в целях получения более точных результатов, потребуется известное уточнение так называемых «постоянных» эффективных объемов связей, в особенности для расчета плотности изоалканов состава

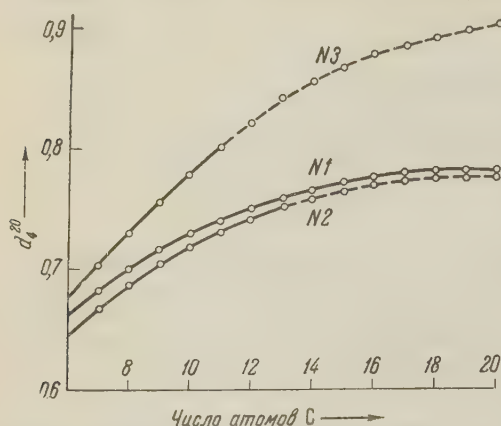


Рис. 1 Плотность алканов состава C_6H_{14} — $C_{20}H_{42}$. 1—плотность *n*-алканов; 2—минимальная плотность изоалканов (C_6 — C_{13} экспериментальные данные, C_{14} — C_{20} расчетные); 3—максимальная плотность изоалканов (C_6 — C_{11} экспериментальные данные, C_{12} — C_{20} расчетные).

ность *n*-алканов, на кривой 2 — минимальная плотность изоалканов и на кривой 3 — максимальная плотность изоалканов.

Из этих данных следует, что меньшей плотностью, чем плотность соответствующих *n*-алканов, обладают, например: 2,4-диметилпентан — d_4^{20} 0,6727; 2,2,4-триметилпентан — d_4^{20} 0,6919; 2,2,5-триметилгексан — d_4^{20} 0,7071; 2,2,5,5-тетраметилгексан — d_4^{20} 0,7188; 2,2,4,6-тетраметилгептан — d_4^{20} 0,7335; 2,6-диметил-4-пропилгептан — d_4^{20} 0,7443; 2,5,9-триметилдекан — d_4^{20} 0,7546; 2,2,13,13-тетраметилтетрадекан — d_4^{20} 0,7742 (расчет) и некоторые другие изомеры (см. рис. 1, кривая 2). Максимальной плотностью обладают: из гептанов 3-этилпентен — d_4^{20} 0,6982; из октанов 3-метил-3-этилпентан — d_4^{20} 0,7274; из нонанов 2,2,3,3-тетраметилпентан — d_4^{20} 0,7567; из деканов 3,3,4,4-тетраметилгексан — d_4^{20} 0,7824; из ундеканов 3,3,4-триметил-4-этилгексан — d_4^{20} 0,7978. Наши расчетные данные показывают, что среди изоалканов состава $C_{12}H_{26}$ имеется углеводород с наивысшей плотностью 0,8246, состава $C_{13}H_{28}$ с плотностью 0,8420; $C_{14}H_{30}$ — с плотностью 0,8576; $C_{15}H_{32}$ — с d_4^{20} 0,8718; $C_{16}H_{34}$ — с d_4^{20} 0,8844; $C_{20}H_{42}$ — с плотностью $\approx 0,9$ (см. рис. 1, кривая 3; и для $C_{36}H_{74}$ возможно существование изоалканов с плотностью $\approx 1,0$.

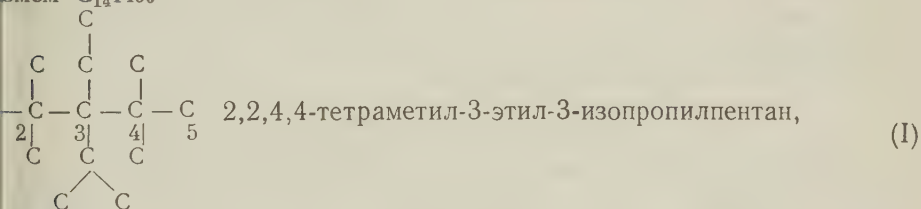
Изоалканы типа
$$R \left(\begin{array}{c} R \\ | \\ -C- \\ | \\ R \end{array} \right)_n - R \text{ и } R' - \begin{array}{c} H \\ | \\ -C- \\ | \\ R \end{array} \left(\begin{array}{c} R \\ | \\ -C- \\ | \\ R \end{array} \right)_n - \begin{array}{c} H \\ | \\ -C- \\ | \\ R \end{array} - R'$$
 обладают наивысшей плотностью. Рассмотрение возможностей построения молекул изоалканов из данного числа атомов и числа различных подтипов связей этих атомов показывает, что на основе только числа подтипов

* Вопрос о влиянии на плотность алканов поворотных изомеров требует дополнительного рассмотрения ⁽¹⁶⁻¹⁹⁾. В частности, схема расчета обсуждалась на совещании I X 1958 г. в Институте органической химии АН СССР в докладе В. М. Татевского, Ю. А. Пентина, Е. Г. Трещова и Х. Кеслер: «Поворотная изомерия и энергия образования углеводородов» ⁽²¹⁾.

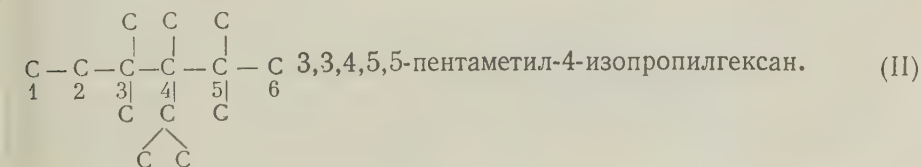
ей атомов не во всех случаях возможно однозначно определить химическое строение молекулы алкана, так как в принципе возможно два построения молекул: 1) при данном числе подтипов связей атомов можно построить только единственный изомер и 2) при данном числе подтипов связей возможно построение нескольких изомеров. Так, алкан состава $C_4H_{10} - C_7H_{16}$ может быть охарактеризован определенным числом различных подтипов связей данного класса углеводородов, т. е. при данном числе различных подтипов связей возможно только именно этот единственный изомер. Однако, начиная с C_8H_{18} , является возможность образования при одном и том же числе различных подтипов связей уже не одного, а нескольких изоалканов, в частности двух изооктанов: 3- и 4-метилгептанов с d_4^{20} 0,7058 и d_4^{20} 0,7046 (0,7046 выч.); трех метилнонанов: 3, 4- и 5-метилнонанов с d_4^{20} 0,7335, 0,7323, 0,7325 (0,7332 выч.); двух 3, 4- и 4, 5-диметилоктанов; двух 3, 4- и 4, 4-диметилоктанов; двух изодеканов: 3, 3, 4, 4-тетрамилгексана с d_4^{20} 0,7824 (¹⁰) и 2, 2, 3-триметил-3-этилпентана с d_4^{20} 0,7818 (¹⁴), 0,78178 выч.) и т. д. Такие группы изоалканов, которые обладают одинаковым числом различных подтипов связей атомов, но разным химическим строением, мы называли семействами изоалканов. Каждый из членов семейства алканов, как сказано выше, имеет одно и то же число различных подтипов связей и поэтому, рассчитав плотность одного из них, мы будем знать приблизительно плотность любого другого члена данного семейства с точностью до третьего знака. По мере роста молекулярного веса возрастает число семейств и с увеличением степени разветвления молекулы она постепенно увеличивается плотность каждого изомера, достигая возможного максимума. В отличие от низших алканов $C_7H_{16} - C_8H_{18}$, имеется по одному изомеру с максимальной плотностью, среди высших уже возможно существование семейств алканов с максимальной и приближающейся к ней плотностью.

Среди изомеров тетрадекана имеется семейство с максимальной плотностью 0,8576, состоящее из двух членов: 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-октаметилгексана и 2, 2, 3, 4, 4-пентаметил-3-трет. бутилпентана, семейство с плотностью 0,8574.

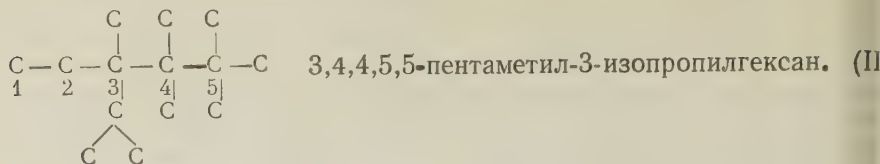
Рассмотрим способ нахождения членов семейства с данной плотностью. Возьмем $C_{14}H_{30}$



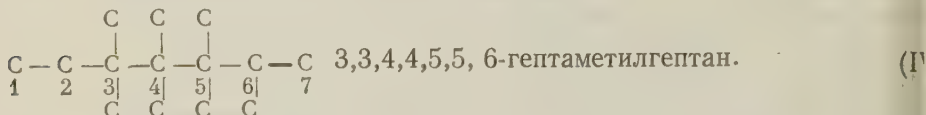
имеющий плотность 0,8574, рассчитанную на основе числа подтипов связей данного изоалкана: $A_{12} = 1$; $A_{13} = 2$; $A_{14} = 6$; $A_{22} = 0$; $A_{23} = 0$; $A_{32} = 1$; $A_{34} = 1$; $A_{44} = 2$. Не изменяя числа различных подтипов указанных связей, но изменяя порядок связи групп в молекуле, путем взаимного обмена радикалов, например в порядке возрастания их старшинства, получаем изоалканы иного химического строения — новые члены семейства. Так, из I обменом метильной группы при 2-м углеродном атоме — (метил-2) на этильную группу — (этил-3) мы получаем



Из II обменом метила-3 на изопропил-4 получаем



Из III обменом метила-5 на изопропил-3 получаем —



Нахождение членов семейства, разумеется, действуя аналогичным образом, можно начать с IV, III или II.

Среди изопентадеканов имеется семейство с максимальной плотностью 0,8718, состоящее из четырех членов, с плотностью несколько меньше 0,8704 — также из четырех членов; семейство с плотностью 0,8453 из шести изомеров, 2,2,4,4,5,5-гексаметил-3-этилгептана, 3,3,4,5,5,6-гептаметилгептана и др.; семейство изогексадеканов с максимальной плотностью 0,88 состоит из пяти членов и с плотностью 0,8740 также из пяти членов. Число членов семейств изоалканов с максимальной плотностью и близкой к ней постепенно возрастает с повышением молекулярного веса, и для гексатриаконтана уже возможно существование семейств изоалканов с плотностью $\sim 1,0 (\pm 0,01)$, состоящих из 78 и более членов семейств.

Показанная возможность существования семейств изоалканов, в особенности с максимальной плотностью, и семейств приближающихся к таковым, позволяет, исходя из рассмотрения формул химического строения всех членов семейства изоалканов, избрать из них углеводород, который требуется для своего синтеза преодоления наименьших пространственных препятствий, явлений изомеризации и диссоциации исходных соединений. Показанное семейство может быть использовано также и для характеристики других классов углеводородов, в частности высших изоалкенов, ацетиленов, алкинов, углеводородов и некоторых других классов. После ознакомления с нашей работой В. М. Татевский⁽²⁰⁾ начал исследования по определению числа семейств изоалканов.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Бутлеров, Сочинения, 2, Изд. АН СССР, 1953, стр. 99, 404.
- ² E. C. Lee, Ber., 8, 1056 (1875).
- ³ H. Schiff, Ber., 8, 1542 (1875).
- ⁴ F. Herma Ber., 13, 792 (1800).
- ⁵ H. R. Henze, C. M. Blair, J. Am. Chem. Soc., 53, 36 (1931).
- ⁶ D. Perry, J. Am. Chem. Soc., 54, 2918 (1932).
- ⁷ F. D. Ross, K. S. Pitzer et al., Selected Values of Physical and Thermodynamical Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953.
- ⁸ G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, 1, N. Y., 1931.
- ⁹ Faradays Encyclopedia of Hydrocarbon Compounds C₃—C₁₂, Manchester — London, 1945—1952.
- ¹⁰ Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, 1953.
- ¹¹ M. L. Huggins, J. Am. Chem. Soc., 63, 116 (1941).
- ¹² A. W. Francis, Ind. and Eng. Chem., 33, № 554 (1941); 35, № 4, 442 (1943).
- ¹³ В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, М., 1953.
- ¹⁴ А. П. Мещеряков, Е. И. Эрзютова, А. Д. Петров, ДАН, 85, № 1, 111 (1952).
- ¹⁵ Fr. Challenger, D. A. Rantony, J. Inst. Petrol., 40, 362, 37 (1952).
- ¹⁶ К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, 1952, стр. 2.
- ¹⁷ Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, 1949, стр. 239, 372, 373.
- ¹⁸ М. В. Волькенштейн, ДАН, 49, 2, 11 (1944).
- ¹⁹ С. Мидзусуми, Строение молекул и внутреннее вращение, М. 1957.
- ²⁰ В. М. Татевский, ЖФХ, 32, 1226 (1958).
- ²¹ В. М. Татевский, Ю. А. Пентин и др., Изв. АН СССР ОХН, 1959, № 3, 563

А. П. РУДЕНКО и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

О ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОМ ТЕЧЕНИИ РЕАКЦИЙ ПИРОЛИЗА БЕНЗОЛА

При нагревании паров бензола выше 500—600° в присутствии самых различных контактов происходят реакции дегидроконденсации, основная из которых представляет собой образование дифенила:



Причина: Берло (¹), синтезу дифенила при пиролизе бензола уделялось внимание многими исследователями, но до сих пор нет ясности в вопросе о роли контактных поверхностей в пиролизе. Существует мнение о некаталитическом, чисто термическом течении всех реакций пиролиза (^{2,3}), в том числе и реакций дегидроконденсации бензола (⁴⁻⁶). Обоснованием для такого мнения служат далеко не доказанные предположения о безразличии природы контакта для реакций пиролиза бензола и о гомогенном течении самих реакций. С другой стороны, ряд авторов считают реакцию дегидроконденсации бензола гетерогенно-каталитической (⁷⁻¹⁰), не приводя специальных указаний. В пользу этого же говорит сам факт применения различных известных катализаторов при пиролизе бензола и поисков лучших, как это следует из большой патентной литературы.

В данной работе нами изучалась роль поверхности контакта в реакции пиролиза бензола, в частности в реакции образования дифенила, и специфичность контактов разной природы.

Работа проводилась в проточной установке для гетерогенно-каталитических исследований с вставным кварцевым реактором (¹¹) по разработанной нами методике (¹²). Объем катализатора составлял 5 мл. Объемная скорость течения бензола 1,0 час⁻¹. Опыты велись при атмосферном давлении. Уголь активировался взвешиванием реактора на аналитических весах. Дифенил определялся после испарения бензола в количественно собранном катализате.

Гетерогенность процесса углеобразования при пиролизе бензола не вызывает сомнений, так как уголь образуется в виде пленки на стенках реактора и на поверхности контактной массы. Разногласия относительно гетерогенности или гомогенности реакций пиролиза бензола, по-видимому, относятся только к реакциям образования дифенила и других летучих продуктов.

Увеличение поверхности контакта в наших опытах давало положительный эффект, что может рассматриваться как проявление гетерогенно-каталитического характера реакции, ибо в случае гомогенности — никакого эффекта не было бы. Однако постоянная удельная каталитическая активность контакта не сохранялась. Как следует из табл. 1, увеличение контактной поверхности на 70 и на 220% приводит к значительно меньшему увеличению скорости реакции при температурах ниже 825°. При повышении температуры от 800 до 825° наблюдается постепенное повышение скорости реакции, и при 825° увеличение скорости соответствует увеличению контактной поверх-

Влияние увеличения поверхности контакта на скорость реакции образования дифенила при пиролизе бензола

Условия опыта	Контактная поверхность, см ² *	Увеличение поверхности по сравнению с пустым реактором, %	Увеличение скорости реакции по сравнению с пустым реактором, при одном и том же времени контакта, %					
			при 700°	при 730°	при 750°	при 775°	при 800°	при 825°
Пустой реактор из кварцевого стекла	247	0	0	0	0	0	0	0
Реактор с наполнением из кварцевого стекла	432	70	15	15	10	11	27	65
Реактор с наполнением из кварцевого стекла	797	220	76	46	46	57	117	220

* Поверхность определена по геометрическим расчетам. В величину поверхности входит также поверхность каталитической трубки, имеющая температуру опыта.

ности, т. е. в этих условиях поверхность кварцевого стекла обладает постоянной удельной каталитической активностью.

Для изучения специфичности различных катализаторов в реакции пиролиза мы исследовали ряд нанесенных катализаторов: металл — силикагель (см. табл. 2). Приблизительно одинаковые молярные количества

Таблица 2

Состав катализаторов и отношение скоростей дифенилообразования и углеобразования при пиролизе бензола

Катализатор	Содержание металла, г-ат	Отношение скоростей дифенило-и углеобразования				
		при 650°	при 700°	при 750°	при 800°	при 850°
Силикагель	—	19,2	17,3	9,6	4,7	3,8
Fe на силикагеле	$2,4 \cdot 10^{-4}$	2,3	2,5	2,3	1,8	1,3
Ni на силикагеле	$2,3 \cdot 10^{-4}$	1,5	5,0	4,1	3,5	1,8
Co на силикагеле	$2,75 \cdot 10^{-4}$	5,3	5,8	7,2	3,6	2,6
Cu на силикагеле	$2,06 \cdot 10^{-4}$	7,1	7,0	5,1	3,9	1,9
Ag на силикагеле	$1,65 \cdot 10^{-4}$	36,0	8,2	4,4	3,6	6,3
Au на силикагеле	$2,11 \cdot 10^{-4}$	12,7	10,5	8,3	4,0	2,1
V ₂ O ₃ на силикагеле	$0,61 \cdot 10^{-4}$	1,2	1,3	1,9	2,8	4,0

разных металлов (0,5—4 вес. %) наносились на силикагель АСК путем пропитывания раствором нитрата с последующим разложением и восстановлением. Катализаторы имели близкую друг другу поверхность (удельная поверхность по адсорбции бензола при 0° ~ 100 м²), т. е. наблюдаемые различия в специфичности могли быть целиком отнесены за счет различной природы нанесенных металлов.

Как следует из рис. 1 и 2, существуют ясные различия в специфичности исследованных катализаторов. Железо на силикагеле показывает большую каталитическую активность в дифенилообразовании, чем Ni и Co (см. рис. 1). В свою очередь, последние два катализатора ведут себя почти одинаково и близко напоминают Cu на силикагеле. V₂O₃ на силикагеле еще менее активен в дифенилообразовании, чем Cu, Ni и Co, но более активен в углеобразовании (см. рис. 2). Ag, Fe и V₂O₃ на силикагеле обладают максимумами углеобразования при 800°, в то время как у других катализаторов эти максимумы отсутствуют и т. д.

Кроме отличий в сравнительной величине каталитической активности для процессов дифенилообразования и углеобразования, полученные ре

данные свидетельствуют и о существовании весьма резких различий в соотношении скоростей двух основных реакций пиролиза бензола (дифенилообразования и углеобразования) на разных катализаторах. Величина этого соотношения может рассматриваться в качестве определенной меры специфичности катализатора для одного и другого процесса. Как следует из табл. 2,

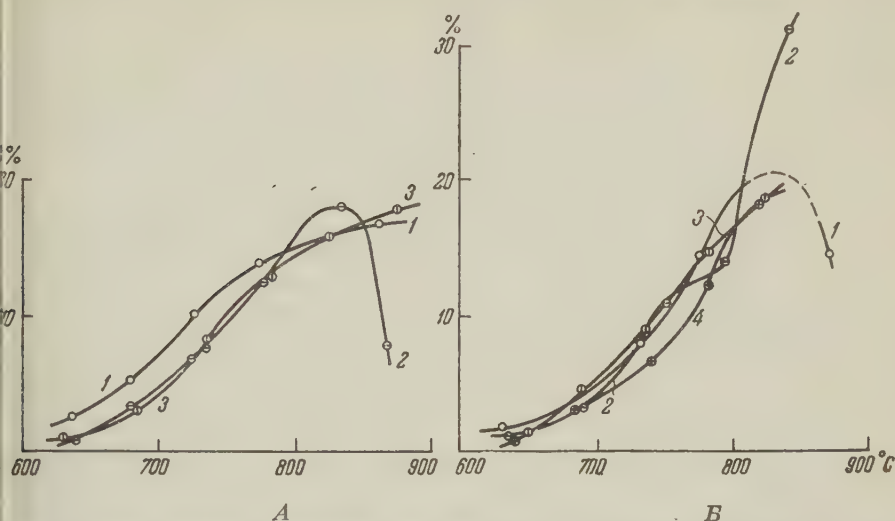


Рис. 1. Температурная зависимость выходов сырого дифенила при пиролизе бензола на катализаторах на силикагеле: А — Fe (1), Ni (2), Co (3); Б — Cu (1), Ag (2), Au (3), V₂O₅ (4)

каждого катализатора характерен определенный ход изменений этой величины с ростом температуры, что также является характеристикой специфичности. Так, в случае железного, никелевого и кобальтового катализатора наблюдаются максимумы этой величины при некоторых температурах; в случае Cu и Au — резкое падение величины с ростом температуры; в случае Ag минимум при 800°; в случае V₂O₅, наоборот, наблюдается увеличение с ростом температуры.

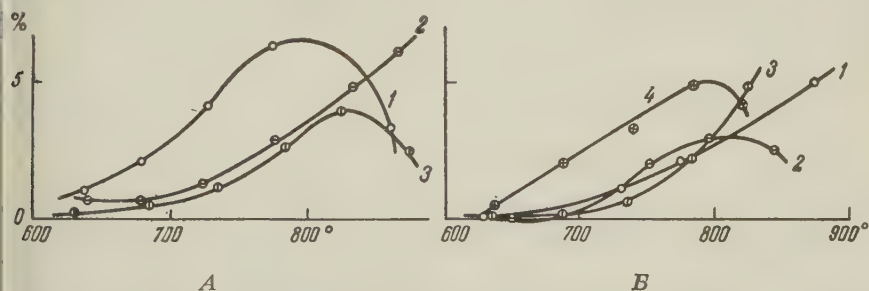


Рис. 2. Температурная зависимость выходов угля при пиролизе бензола на катализаторах на силикагеле: А — Fe (1), Ni (2), Co (3); Б — Cu (1), Ag (2), Au (3), V₂O₅ (4)

На основании этих данных следует признать, что природа контакта в пиролизе бензола отнюдь не так безразлична, как это иногда принимали, и определяет ясно обнаруживаемые особенности в специфичности контактов и в их каталитической активности по отношению к отдельным реакциям дегидроконденсации бензола. Проявление специфичности контактов также свидетельствует о гетерогенно-каталитическом механизме пиролиза бензола.

Следует отметить интересные, в связи с рассматриваемым вопросом, данные физических изменений поверхности контактов, имеющих место толь-

ко в сфере реакции и не наблюдающихся при простом нагревании контакта в инертной среде (азот).

В опытах при 500—800° зерна медного контакта при участии в реакции пиролиза бензола (образуется дифенил до 20%, угля — нет) претерпевают более или менее прочное «сваривание» в местах соприкосновения друг с другом, причем прочность «сваривания» тем выше, чем больше температур опыта и чем ближе расположены зерна к передней части контактного слоя (температура вдоль слоя одна и та же). В аналогичных опытах в инертной среде азота — «сваривания» нет. Как следует из микроскопических исследований, «сваривание» медных зерен происходит в результате рекристаллизации, т. е. в условиях дегидроконденсации бензола имеет место миграция атомов меди по поверхности контакта.

Рекристаллизация аморфного кварцевого стекла в результате участия его в пиролизе бензола при 700—750° наблюдалась нами микроскопически по появлению участков с микротрещиноватостью и оптической анизотропностью. 12-часовое нагревание стекла в сфере реакции при 730° приводит к сплошной рекристаллизации поверхности. Простое нагревание кварцевого стекла в атмосфере азота при той же и более высокой температуре не приводит ни к каким изменениям. В данном случае рекристаллизация очевидно, также связана с миграцией атомов или групп атомов на поверхности стекла. По мнению Баландина⁽¹⁴⁾, миграция атомов катализатора должна состоять в перемещении всего мультиплетного комплекса, включая атомы активного центра, с одного места на другое с последующим распадом его на новом месте. Миграция атомов катализатора, происходящая в отсутствие каталитической реакции при соответствующих температурах, не должна практически происходить, так как перемещение атомов в результате тепловых движений промежуточных каталитических комплексов энергетически более выгодно, чем их перемещение от собственных тепловых движений (энергия отрыва мультиплетного комплекса от решетки $\lambda_{a-h,k}$ значительно меньше, чем теплота сублимации катализатора λ_k).

То обстоятельство, что мы наблюдали рекристаллизацию контактов только в зоне реакции пиролиза бензола и не наблюдали ее при нагревании контактов в атмосфере инертного газа, может быть объяснено с только что изложенной точки зрения. Можно предположить, что благодаря гетерогенно-каталитическому характеру образования дифенила миграция атомов групп атомов контакта облегчается за счет образования каталитических комплексов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Berthelot, Bull. Soc. Chim., (2), 6, 274 (1866); C. R., 63, 789 (1866); Ann. Chim. Phys., 4, 9, 451 (1866). ² К. Эллис, Химия углеводородов нефти и их производных, 1, ИЛ, 1935. ³ Ч. Д. Херд, Пиролиз соединений углерода. ИЛ, 1935. ⁴ H. Meyer, A. Hofmann, Monatsh. Chem., 37, 681 (1916). ⁵ Kosaka J. Osaburo, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 31, 125B; Zbl., 2, 2422 (1928); J. Fuel Soc. Japan, 7, 1 (1928); Zbl., 1, 1069 (1929). ⁶ П. П. Борисов, Е. М. Шахназарова, Е. И. Маголис, ЖОХ, 4, 1385 (1934). ⁷ Г. И. Краснокутский, М. С. Немцов, ЖОХ, 4, 132 (1934). ⁸ J. P. Wibaut, H. M. Romijn, H. D. Willink, Rec. Trav. Chim., 54, 584 (1934). ⁹ W. J. Mattox, A. V. Grosse, J. Am. Chem. Soc., 67, 84 (1945). ¹⁰ V. N. Ipatieff, G. S. Monroe, J. Am. Chem. Soc., 69, 710 (1947). ¹¹ А. П. Руденко, Т. А. Словохотова, Зав. лаб., 21 (1), 121 (1955). ¹² А. П. Руденко, Дегидрогенизационная конденсация ароматических углеводородов, Кандидатская диссертация, М., 1953. ¹³ R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 50, 1779 (1928). ¹⁴ А. Баландин, Уч. зап. Моск. гос. унив., 175, Орг. хим., 1956, стр. 110.

С. Р. СЕРГИЕНКО и В. Н. ПЕРЧЕНКО

О ЗАВИСИМОСТИ РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНОЛИЗА СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 6 V 1959)

После классических работ С. В. Лебедева с сотрудниками (^{1,2,3}) избирательное гидрирование получало широкое применение как метод установления строения непредельных углеводородов и метод анализа многокомпонентных смесей этиленовых углеводородов.

За последние годы в химии нефти большое практическое значение приобрела проблема изучения строения, свойств и реакций сераорганических соединений, в значительных количествах присутствующих в средних и высокомолекулярных фракциях нефти. В связи с этим в литературе начали довольно часто появляться сообщения о применении метода каталитического гидрирования к решению вопроса о строении сераорганических соединений (⁴). Чаще всего в этих случаях пользуются скелетным никелевым катализатором. В наших прежних работах (⁵) было показано, что реакция дельфирования сераорганических соединений мягко протекает в присутствии такого катализатора, как смесь сульфидов вольфрама и никеля, отложенных на окиси алюминия. При высоких температурах этот катализатор используется для осуществления деструктивного гидрирования, тогда как при температурах 250—270° он ведет избирательно процесс гидрирования, направляя атаку водорода по связям C—S. Представлялось весьма заманчивым использовать высокую избирательность этого катализатора для разработки метода группового анализа сераорганических соединений, присутствующих в средних и высших нефтяных фракциях. Первым и основным шагом в решении этой задачи является изучение скоростей десульфирования индивидуальных синтетических сераорганических соединений разного строения в условиях мягкого избирательного каталитического гидрирования.

Для решения этой задачи нами были использованы 8 индивидуальных сераорганических соединений. На примере некоторых из этих соединений мы показали ранее (⁶), что в присутствии Ni Ренея при 60° они десульфируются с весьма различной скоростью, что обусловлено разной прочностью связей. Применение более избирательно действующего катализатора, каким является смесь никель-вольфрамсульфидов, отложенная на окиси алюминия, позволило получить еще более отчетливо выраженное различие в скоростях сульфирования индивидуальных сераорганических соединений разного строения.

Катализатор этот имеет ряд существенных преимуществ перед скелетным никелем, а именно, он весьма стабилен при длительном хранении, нечувствителен к отравлению серой, отличается высокой избирательностью и долговечностью в работе, наконец, он является промышленным катализатором. В опыты по гидрированию брался катализатор размером зерна 1—5 мм. Во всех опытах сохранялось постоянство весового соотношения катализатор : сера = 2 : 1.

Опыты по каталитическому гидрированию проводились во вращающемся реакторе, емкостью 0,5 л при температуре 220° и рабочем давлении водорода

200 атм. Сераорганические соединения загружались в автоклав в виде растворов в цетане (0,5 моля/л цетана). За ходом процесса судили по изменению содержания серы в жидкой фазе.

Как было показано в предыдущем исследовании (7), в присутствии никель-вольфрамульфидного катализатора, при температурах ниже 250°, не наблюдаются явления изомеризации и крекинга бензольного кольца.

Таким образом, выбранная нами температурная область гарантировала проведение реакции десульфирования в условиях, практически исключающих протекание побочных и вторичных процессов.

Из приведенных табл. 1 и рис. 1 данные видно, что исследованные нами сераорганические соединения по скоростям отщепления серы в условиях избирательного каталитического гидрирования отчетливо делятся на три группы. К первой группе, на

более легко десульфорирующихся соединений, относятся дибензилсульфид и тиофенол. Здесь полное удаление серы достигается в течение 2—3 час

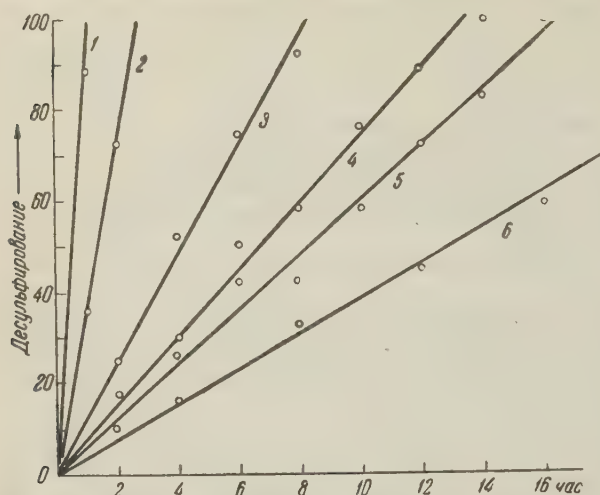


Рис. 1. Скорости гидрогенолиза сернистых соединений. 1 — дибензилсульфид, 2 — тиофенол, 3 — дифенилсульфид, 4 — *n*-бутилфенилсульфид, 5 — диэтилдифенилсульфид, 6 — бензотиофен

Таблица 1*

Скорость гидрогенолиза сераорганических соединений (220°, 200 ат)

Сернистые соединения	Структурная формула	Десульфирование в % за время, ч										
		1	2	3	4	6	8	10	12	14	16	
Дибензилсульфид		89	100									
Тиофенол		36	73	100								
Дифенилсульфид		—	25	—	52	71	92	100				
<i>n</i> -Бутилфенилсуль- фид		—	10	—	26	50	58	76	88	99	100	
Диэтилдифенил- сульфид		—	14	—	30	42	—	58	72	83	99	
Бензотиофен		—	—	—	16	—	33	—	45	—	59*	
Дибензтиофен		Не десульфировается										
Тетрафенилтиофен		Не десульфировается										

* Диэтилдифенилсульфид и дибензилсульфид синтезированы С. Д. Пустильниковой. В аналитической части работы принимали участие З. К. Земскова и П. В. Ратникова.
** Через 20, 24, 28 час. соответственно 73, 86, 96%.

Вторую группу составляют ароматические и смешанные алкилароматические сульфиды, для полного десульфирования которых уже требуется — 16 час. Следует подчеркнуть наличие заметного различия в скоростях реакции десульфирования этой группы соединений.

Третью группу составляют четырехзамещенные тиофены (дибензтиофен, тетрафенилтиофен), которые в условиях наших опытов (220° и 200 атм давления водорода) оказались вполне стойкими. Для дибензтиофена десульфирование становится заметным лишь при 250°, а тетрафенилтиофен оказался еще более стойким. Дизамещенный тиофен (бензтиофен) занимает промежуточное положение между второй и третьей группами.

Если принять время десульфирования дибензилсульфида на 100% за единицу, тогда мы получим следующие (табл. 2) значения для всех исследованных на сераорганических соединений, характеризующих относительные скорости их десульфирования.

Сопоставление этих данных показывает, что α -положение фе-

льной группы к атому серы в углеродной цепи очень сильно ослабляет прочность С — S связи, тогда как при удалении этой группы от атома серы α -положение, почти полностью исключает ее влияние на прочность С — S связи в цепи. Прочность С — S связи в тиофеновом кольце гораздо больше, чем в алифатической цепи. В настоящее время мы выясняем влияние степени замещения тиофенового кольца и природы заместителей на прочность С—S связей.

В продуктах реакции определялось количество ароматических углеводородов (бензол, толуол, этилбензол соответственно), которые должны образоваться при удалении из сераорганического соединения атома серы. Во всех случаях было найдено около 90% соответствующего углеводорода. В продуктах гидрирования *n*-бутилфенилсульфида было установлено наличие меркаптана в количестве 6,7%, а для бензтиофена — 0,9%*. Это является прямым экспериментальным доказательством того, что реакция сульфирования протекает как двухстадийный процесс с промежуточным образованием меркаптана $C_6H_5SC_4H_9 \rightarrow C_6H_5SH + C_4H_{10}$.

Поступило
6 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, А. И. Якубчик, ЖРФХО, 56, (1924). ² С. В. Лебедев, А. И. Якубчик, ЖРФХО 59, 981 (1927); 60, 793 (1928); 61, 551 (1929). ³ С. В. Лебедев, М. С. Платонов, ЖРФХО, 61, 2151 (1929). ⁴ С. Р. Сергиенко, В. Н. Перченко, Итоги науки, Химические науки, 2, Химия нефти и газа, Изд. АН СССР, 1959, стр. 113. ⁵ С. Р. Сергиенко, В. Ноздрина, И. А. Ножкина, Тр. Инст. нефти АН СССР, 12, 156 (1958). ⁶ С. Р. Сергиенко, В. Н. Перченко, А. А. Михновская, Докл. на IV сессии по химии сера- и азоторганич. соед., содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, Уфа, 1958. ⁷ С. Р. Сергиенко, И. А. Ножкина, Г. Д. Гальперн, Т. Цедилина, Ю. А. Колбановский, Тр. конфер. по каталитическому гидрированию и окислению, Алма-Ата, 1955, стр. 179.

* Меркаптаны определялись потенциометрическим титрованием по методике, разработанной И. А. Рубинштейном и З. А. Клеймёновой.

Б. Я. ТЕЙТЕЛЬБАУМ и М. П. ДИАНОВ

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПИКРАТОВ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В РАСТВОРЕ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 27 IV 1959)

Характерной особенностью большой группы ароматических соединений является их склонность к взаимодействию с полинитропроизводными бензола, фенола и, в частности, с пикриновой кислотой ⁽¹⁾. Пикраты нафталина, антрацена и их гомологов представляют собой хорошо кристаллизующиеся и плавящиеся при строго определенной температуре молекулярные соединения, нередко специально приготовляемые в целях идентификации и выделения соответствующих углеводородов. Пикраты бензола и его низших гомологов выкристаллизовать не удавалось ⁽²⁾.

Почти все ароматические углеводороды прозрачны для видимого светового излучения, полосы поглощения их находятся в ультрафиолетовой области ⁽³⁾. Кристаллические пикраты имеют характерную окраску, более глубокую, чем чистая пикриновая кислота, причем интенсивность ее возрастает по мере усложнения молекулы углеводорода ⁽⁴⁾.

В связи с этим возникает вопрос, не могут ли ароматические углеводороды быть охарактеризованы по светопоглощению их пикратов. Это могло бы быть полезным, в частности, при исследовании соответствующих фракций нефти и нефтепродуктов. С другой стороны, систематическое исследование спектров поглощения пикратов могло бы представить дополнительные данные о физико-химической природе комплексобразования между ароматическими соединениями и полинитропроизводными бензола.

В качестве растворителя нами применен 1,2-дихлорэтан, который довольно хорошо растворяет как пикриновую кислоту и углеводороды, так и пикраты.

При растворении пикрата нафталина в дихлорэтаноле вследствие частичной диссоциации устанавливается равновесие между пикратом и его компонентами — нафталином и пикриновой кислотой. Но в таком случае окончательный результат должен быть получен при растворении как пикрата, так и непосредственно пикриновой кислоты и нафталина, взятых в стехиометрических количествах. Поставленный опыт подтвердил наше предположение, и это обстоятельство позволило в дальнейшем, при исследовании спектров поглощения различных углеводородов не ставить перед собой задачу иметь выделенные кристаллические пикраты. При этом не только упрощалась методика работы, но и расширялся круг исследований, распространенных на углеводороды, кристаллические пикраты которых неизвестны.

Некоторые данные для характеристики комплекса, образуемого нафталином с пикриновой кислотой в дихлорэтаноле, были получены нами с помощью метода изомольных серий ⁽⁵⁾. Найдено, что в растворе, как и в кристаллическом пикрате, компоненты образуют комплекс в молекулярном соотношении 1 : 1.

Поскольку степень диссоциации комплексов возрастает с разбавлением раствора, большинство исследований проведено с довольно концентрированными — 0,1 и даже 0,2 М растворами. Они готовились путем прибав-

отнесенных на микровесах количеств чистых углеводов к соответствующему стандартному 0,1 или 0,2 М раствору пикриновой кислоты в дихлорэтаноле. Нами сняты в довольно широкой спектральной области кривые поглощения * и подсчитаны молярные коэффициенты экстинкции ϵ для ряда растворов (рис. 1). В то время как для растворов чистой пикриновой кислоты молярная экстинкция не зависит от разбавления, в случае растворов, содержащих, кроме пикриновой кислоты, эквимольное количество нафталина, кривые неодинаковы при различных концентрациях.

Спектры поглощения исследованных растворов можно расчленить на три части. В наиболее коротковолновой из них (222—300 м μ) выявляются полосы поглощения, характерные для нафталиновых углеводов.

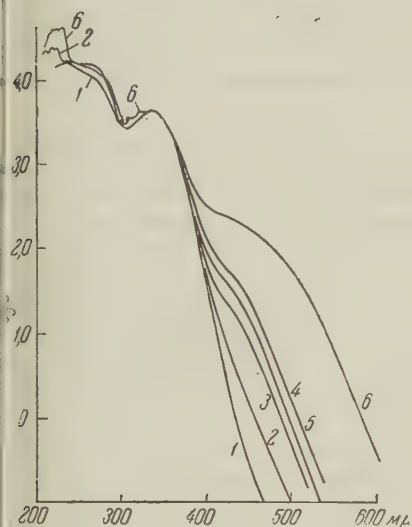


Рис. 1. Спектры поглощения дихлорэтановых растворов пикриновой кислоты (1) и пикратов нафталина (2—0,01 М; 3—0,05 М; 4—0,1 М; 5—0,2 М); 6—0,1 М 2,3,6-триметилнафталина

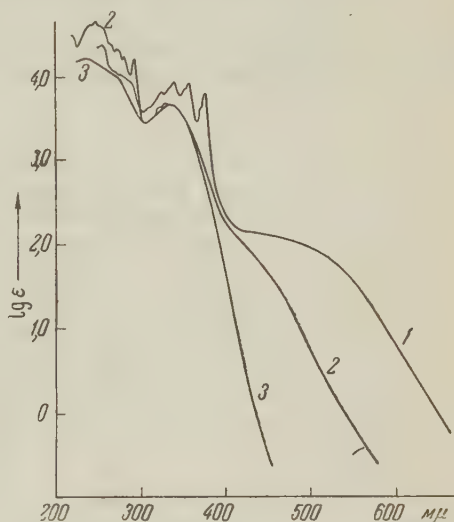


Рис. 2. 1— спектры поглощения 0,1 М дихлорэтановых растворов пикратов антрацена; 2— фенантрена; 3— кривая пикриновой кислоты

В средней части находится максимум поглощения пикриновой кислоты (350 м μ). Здесь кривые молярной экстинкции проходят одинаково для растворов различной концентрации и содержащих различные углеводороды. На рис. 1, наряду со спектрами поглощения растворов нафталина, показана кривая для 0,1 М раствора 2,3,6-триметилнафталина. В рассматриваемой области кривые полностью совпадают. Поглощение обусловлено здесь пикриновой кислотой, и величина его остается неизменной независимо от того, является она свободной или же связанной в комплекс. Этот факт был использован (6) для разработки спектрофотометрического метода определения молекулярных весов пикратов.

Более длинноволновая часть спектра характеризует поглощение самих пикратов. Чем выше концентрация последних, тем при более низком значении длин волн кривая поглощения начинает отходить от кривой пикриновой кислоты. Наибольшие различия в ходе кривых выявляются в области длин свыше 400 м μ , где весьма четко видна зависимость экстинкции от концентрации.

Этот результат подтвердил наше мнение о целесообразности исследования пикратов ароматических углеводов в области видимого спектра и основал возможность использования в аналитических целях круто падаю-

* Вследствие больших различий в поглощении в разных областях спектра, применялись кюветы с толщиной слоя от 0,05 до 100 мм.

шего края полосы поглощения. Характер смещения края полос поглощения под влиянием изменения концентрации и в результате перехода от одного углеводорода к другому одинаков. Однако для растворов определенной концентрации смещение полос поглощения вполне однозначно характеризует углеводород, образующий комплекс с пикриновой кислотой.

Наряду с нафталином и его метил-замещенными исследовались и некоторые неконденсированные ароматические углеводороды. Был взят также углеводород жирного ряда — *n*-гептан, кривая поглощения при этом не отличается от кривой чистой пикриновой кислоты. Она не смещается и в случае прибавления к раствору смеси твердых парафинов.

Края полос поглощения в видимой части спектра для всех исследованных растворов проходят почти параллельно друг другу, и за меру смещения края полосы поглощения можно принять расстояние между кривыми, измеренное для определенной оптической плотности, например при $D = 1$. Соответствующие данные помещены в табл. 1. Исследование проводилось

Таблица 1

Смещение $\Delta\lambda$ края полосы поглощения пикриновой кислоты при оптической плотности $D = 1$ под влиянием эквимолекулярных количеств углеводородов

	0,1 М растворы		0,2 М растворы			0,1 М растворы		0,2 М растворы	
	$\lambda_{D=1}$ мμ	$\Delta\lambda$	$\lambda_{D=1}$ мμ	$\Delta\lambda$		$\lambda_{D=1}$ мμ	$\Delta\lambda$	$\lambda_{D=1}$ мμ	$\Delta\lambda$
Раствор без углеводородов	412	—	419	—	α -Метил-нафталин	480	68	509	90
Бензол	412	0	421	2	β -Метил-нафталин	480	68	509	90
Толуол	413	1	423	4	2,3-Диметил-нафталин	508	96	—	—
Этилбензол	413	1	—	—	2,6-Диметил-нафталин	508	96	537	118
Кумол	414	2	—	—	2,3,6-Триметил-нафталин	537	125	—	—
<i>o</i> -Ксилол	416	4	428	9	1,2,3,6-Тетраметилнафталин	577	165	—	—
<i>m</i> -Ксилол	416	4	428	9	Аценафтен	526	114	—	—
<i>n</i> -Цимол	417	5	431	12	Фенантрин	488	76	—	—
Дифенил	420	8	—	—	Антрацен	590	178	—	—
Мезитилен	424	12	442	23	Декалин	414	2	—	—
Псевдокумол	429	17	451	32					
Тетралин	423	11	437	18					
Нафталин	455	43	481	62					

спектрофотометре СФ-4 при комнатной температуре. Все применявшиеся вещества подвергались очистке, константы их сравнивались с литературными данными. Индивидуальность ряда препаратов установлена путем снятия спектров комбинационного рассеяния света и спектров поглощения в ультрафиолете.

Бросается в глаза большая разница между сдвигом полосы поглощения для пикратов нафталина и его производных и соответствующей величиной для бензола и его гомологов. При увеличении числа алкильных групп величина $\Delta\lambda$ возрастает, что можно видеть на примере бензола, толуола, ксилолов и мезитилена. То же можно наблюдать на примере производных нафталина.

Следует отметить две интересные особенности. Первая из них заключается в том, что положение алкильных групп в кольце мало влияет на величину $\Delta\lambda$. Она в точности совпадает для *o*- и *m*-ксилолов, α - и β -метилнафталинов, 2,3- и 2,6-диметилнафталинов и несколько различается лишь у мезитилена и псевдокумола.

Вторая особенность заключается в том, что с усложнением алкильных групп величины $\Delta\lambda$ практически не изменяются. Так, они очень близки у кумола, этилбензола и изопропилбензола (кумола), у ксилолов и цимола. В то же время введение новых метильных групп в кольцо значительно увеличивает поглощение. Для производных нафталина наблюдается близкая линейная зависимость между числом метильных групп и величиной смещения края полосы поглощения. Надо полагать, что указанные наблюдения могут оказаться полезными при определении структур углеводородов. Смещение полосы поглощения в случае декалина ничтожно мало, поглощение пикрата тетралина близко по порядку величины к производным кумола, но не нафталина. То же следует сказать о поглощении пикрата дифенила. Эти факты говорят о том, что значительный сдвиг полосы поглощения, наблюдаемый в случае нафталина и его гомологов, обусловлен характером сопряженной конденсированной структуры. Особенности конденсированных структур трициклических ароматических соединений сказываются в существенном различии поглощения пикратов фенантена и антрацена. На рис. 2 показаны полученные нами для этих веществ кривые, охватывающие видимую и частично ультрафиолетовую области спектра. Более сложный в ультрафиолетовой области ход кривой поглощения для пикрата антрацена объясняется совпадением области поглощения этого антрацена (?) с максимумом поглощения пикриновой кислоты. Таким образом, в результате работы найдено, что образование пикратов ароматических углеводородов обуславливает смещение в длинноволновую сторону края полосы поглощения пикриновой кислоты, величина которого зависит от природы углеводорода и концентрации раствора. С увеличением числа алкильных групп в молекуле углеводорода смещение края полосы поглощения закономерно возрастает, усложнение же алкильных групп, равно как и изменение их положения в циклической системе, не влияет существенно на величину сдвига полосы поглощения.

Сдвиг края полосы поглощения при определенной оптической плотности и величина поглощения при определенной длине волны могут служить для определений ароматических углеводородов спектрофотометрическими и колориметрическими методами.

Авторы приносят благодарность Л. А. Мухамедовой и Е. А. Робинзон за предоставление приготовленных ими алкилнафталинов и некоторых других препаратов.

Химический институт
Казанского филиала Академии наук СССР]

Поступило
20 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

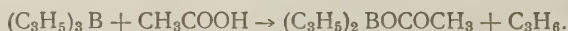
- 1 Н. Н. Ефремов, Изв. Инст. физ.-хим. анализа, **1** 95 (1919). 2 Г. Мейер, Изв. об определении строения органических веществ, Харьков — Киев, 1935, стр. 43; Ю. Кукель, Теоретические основы органической химии, ИЛ, **1**, 1955, стр. 121. 3 Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, **1**, Teil 3, Molekeln 2, 1951. 4 Е. С. Покровская, Тр. Инст. нефти АН СССР, **10**, 38 (1957). 5 К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах (оптический метод), Изд. АН УССР, 1955. 6 K. G. Cunningham, W. Dawson, J. Spring, J. Chem. Soc., 1951, 2305. 7 W. V. Mayneord, E. M. F. Roe, J. Roy. Soc., A **152**, 299 (1935).

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Я. М. ПАУШКИН, А. А. ПРОХОРОВА и М. В. КУРАШ

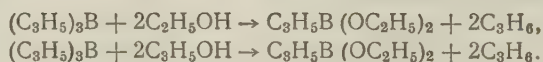
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ БОРА

РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ ТРИАЛЛИЛБОРА

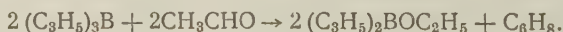
До настоящего времени остаются мало исследованными соединения бора, имеющие в углеводородном радикале двойную связь. Имеются в литературе ⁽¹⁾ сведения о реакции β-хлорвинильных производных бора с водным спиртом и пиперидином. Известна реакция присоединения брома к трибутилбору ⁽²⁾, причем бром присоединился не полностью (вычислено % 73,14; найдено % 46,37; 45,47). Других сведений в литературе не имеет. Нам представлялось интересным изучить реакционную способность триаллилбора, методы получения которого были описаны нами в предыдущем сообщении ⁽³⁾. Триаллилбор подвергался действию карбоновой кислоты, спирта, альдегида. Во всех изученных реакциях триаллилбор при комнатной температуре очень энергично взаимодействует с перечисленными соединениями с сильным разогреванием реакционной смеси. При взаимодействии триаллилбора с ледяной уксусной кислотой образуется диаллилборацетил и пропилен по уравнению:



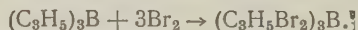
С этиловым и аллиловым спиртами триаллилбор образует соответствующие диэтиловый эфир аллилборной кислоты и диаллиловый эфир аллилборной кислоты:



Взаимодействием триаллилбора с уксусным альдегидом получен этиловый эфир диаллилборной кислоты по уравнению:



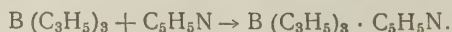
Триаллилбор легко реагирует с бромом. Однако присоединение брома при комнатной температуре происходит во времени. Так, бром присоединяется очень быстро к двум аллильным радикалам, а к третьему радикалу присоединение брома протекает медленно. Реакция проходит по уравнению



Через 1—1,5 часа присоединилось около 70% (от теоретического количества) брома, через 10 суток — 95% и только через месяц теоретическое количество.

Строение молекул трехвалентных соединений бора имеет характерную черту — недостаток у бора пары электронов. Триалкильные производные бора соединяются с донорами, способными заполнить за счет своей свободной пары электронов недостаток пары электронов в октете бора. Известно большое число комплексных соединений для насыщенных бортриалкилов (триалкилов). Однако до настоящего времени в литературе имеется мало сведений о комплексных ненасыщенных соединениях бора с аминами. Нами получен комплекс триаллилбора с пиридином.

Реакция идет со значительным разогревом и образованием комплексов



свойства синтезированных борорганических соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

физико-химические свойства синтезированных борорганических соединений

Соединение	Т-ра кип., °С/мм	Выход, %	Элементарный состав, %							
			вычислено				найдено			
			С	Н	В	Вг	С	Н	В	Вг
$\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	138—140°	46,9	63,15	7,24	8,55	—	62,78	8,01	8,17	—
$\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	43—46°/10	52,0	59,15	10,56	7,74	—	59,31	10,88	7,38	—
$\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	50—51°/6	58,0	65,06	9,04	6,62	—	59,27	10,77	7,56	—
$\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	48—49°/7	56,4	69,56	10,88	7,97	—	64,88	9,26	6,63	—
$\text{B}(\text{Br}_2)_3\text{B}$	—	—	17,59	2,44	1,79	78,18	69,91	11,10	7,11	—
$\text{B}(\text{H}_5)_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	116—118°/4	—	78,87	9,39	5,16	—	17,14	2,50	1,24	78,83
							17,10	2,61	1,28	78,98
							78,61	9,93	5,16	—
							78,55	9,92	5,18	—

Экспериментальная часть

Все опыты проводились в среде тщательно очищенного от кислорода и слородсодержащих веществ азота.

1. Получение триаллилбора. Триаллилбор получен по ра-е описанной нами методике (3). В реакцию брались: магний 48 г, бромистый ллил 60 г, эфират фтористого бора 37 г, абсолютный эфир 500 мл. При та-м соотношении реагентов удалось получить триаллилбор с выходом до 92 %. нтезированный триаллилбор представляет бесцветную, прозрачную жид-сть, выкипающую в пределах 62 — 65°/15 мм и имеющую d_4^{20} 0,7178, л. вес 134,136 (вычислено 134).

Найдено %: С 80,16; Н 11,39; В 8,45
В $(\text{C}_3\text{H}_5)_3$. Вычислено %: С 80,6; Н 11,19; В 8,21

2. Взаимодействие триаллилбора с уксусной ислотой. К 7,88 г триаллилбора по каплям добавляли 3,55 г лед. H_3COOH . Выделяющийся при этом газ улавливается бромным раствором CCl_4 , который быстро обесцвечивается. Полученный при этом раствор про-ывался содовым раствором, водой до нейтральной реакции и высушивался д прокаленным CaCl_2 . После удаления CCl_4 был выделен 1,2-дибромпро-н с т. кип. 140,8°; n_D^{20} 1,5322 (лит. данные: т. кип. 141,6°; n_D^{20} 1,5367). иаллилборацетат (выход 46,9%) после удаления CH_3COOH кипит при 138—0° и представляет собой бесцветную прозрачную жидкость.

Найдено %: С 62,78; Н 8,01; В 8,17
 $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Вычислено %: С 63,15; Н 7,24; В 8,55

3. Взаимодействие триаллилбора с этиловым пиртом. К 3,81 г триаллилбора прибавляли 2,61 г абс. этилового ирта. При этом наблюдалось сильное разогревание реакционной смси. осле удаления избытка спирта в вакууме отгонялась бесцветная, прозра-ная жидкость с т. кип. 43 — 46°/10 мм, представляющая собой диэтиловый ир аллилборной кислоты (выход 52%). Выделяющийся пропилен улови-лся бромным раствором CCl_4 .

Найдено %: С 59,31; 59,27; Н 10,88; 10,77; В 7,38; 7,56
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Вычислено %: С 59,15; Н 10,56; В 7,74

4. Взаимодействие триаллилбора с аллиловым пиртом. Прибавляли по каплям к 5,5 г триаллилбора 4,7 г аллило-

вого спирта. В вакууме отгоняли бесцветную, прозрачную жидкость — диаллилловый эфир аллилборной кислоты при 50—51°/6 мм (выход 58%). Выделяющийся во время реакции пропилен улавливался бромным раствором CCl_4 .

Найдено %: С 64,88; Н 9,26; В 6,63
 $\text{C}_8\text{H}_5\text{B}(\text{OC}_3\text{H}_5)_2$. Вычислено %: С 65,06; Н 9,04; В 6,62

5. Взаимодействие триаллилбора с уксусноальдегидом. При взаимодействии 8,8 г триаллилбора с 3 г уксусноальдегида образовывался этиловый эфир диаллилборной кислоты (выход 56,4%), который кипит при 48—49°/7 мм и представляет прозрачную жидкость.

Найдено %: С 69,91; 69,90; Н 11,05; 11,10; В 7,02; 7,11
 $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Вычислено %: С 69,56; Н 10,88; В 7,97

6. Взаимодействие триаллилбора с бромом. К 0,6 г триаллилбора добавляли 2,1 г брома в 10 мл CCl_4 . Бром добавляли с большим избытком. Оставляли навеску в бромном растворе CCl_4 на 1 месяц. При этом происходит присоединение теоретического количества брома. CCl_4 отгонялся в вакууме. Трис-(1,2-дибромпропил)-бор представляет собой темно-бурую, малоподвижную жидкость с резким запахом.

Найдено %: С 17,14; 17,10; Н 2,50; 2,61; В 1,24; 1,28; Вг 78,83; 78,9
 $(\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2)_3\text{B}$. Вычислено %: С 17,59; Н 2,44; В 1,79; Вг 78,18

7. Комплекс триаллилбора с пиридином. Прибавляем по каплям 1,25 г пиридина к 2,1 г триаллилбора (молярное соотношение 1 : 1); при этом происходит довольно значительное разогревание. Избыток пиридина отгоняем в вакууме, и продукт реакции подвергаем вакуумной разгонке. Отгоняется маслообразная бесцветная, прозрачная жидкость с т. кип. 116—118°/4 мм. Элементарный анализ подтверждает образование комплекса:

Найдено %: С 78,61; 78,55; Н 9,93; 9,92; В 5,16; 5,18
 $\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Вычислено %: С 78,87; Н 9,39; В 5,16

Поступило
2 VI 1959

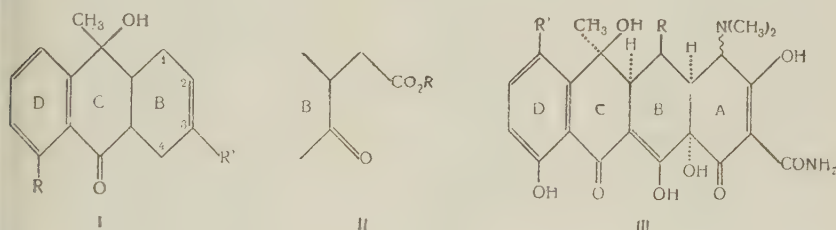
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 402. ² R. E. Wyle, E. J. D. Witt, J. A. N. C. Pattison, J. Org. Chem., 21, № 1, 61 (1956). ³ А. В. Тончиев, А. А. Прохорова, Я. М. Паушкин, М. В. Курашев, Изв. АН СССР ОХН, 1958, 370.

Академик М. М. ШЕМЯКИН, М. Н. КОЛОСОВ, Ю. А. АРБУЗОВ,
Е. Ю. ЮАНЬ, ШЕН ХУАЙ-ЮЙ, К. А. СКЛОБОВСКИЙ, М. Г. КАРАПЕТАН
и А. И. ГУРЕВИЧ

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СТАДИИ СИНТЕЗА ТЕТРАЦИКЛИНОВ

В 1956 г. нами были синтезированы ⁽¹⁾ трициклические кетоны типа (I), аналогичные тетрациклинам (III) в отношении строения двух колец и имеющих в третьем кольце реакционноспособную двойную связь в положении 2. Сходные соединения были также получены в 1957 г. Инхоффеном, тсфельдтом и др. ⁽²⁾. В развитие этих исследований мы провели изучение реакций присоединения различных реагентов к 2,3-двойной связи соединений (I) с целью введения в их молекулы активных функциональных групп, необходимых для создания в кольце В γ -кетозфирной группировки (II) и дальнейшего построения кольца А тетрациклинов по разработанному нами методу ⁽³⁾.



Как показали проведенные исследования, соединения (I) легко реагируют с типичными электрофильными реагентами, например Hal_2 , RCO_3H , ONaH , образуя с высоким выходом соответствующие дигалоидпроизводные, эпоксиды, галоидгидрины и галоидкетоны (константы и данные анализа синтезированных соединений приведены в табл. 1).

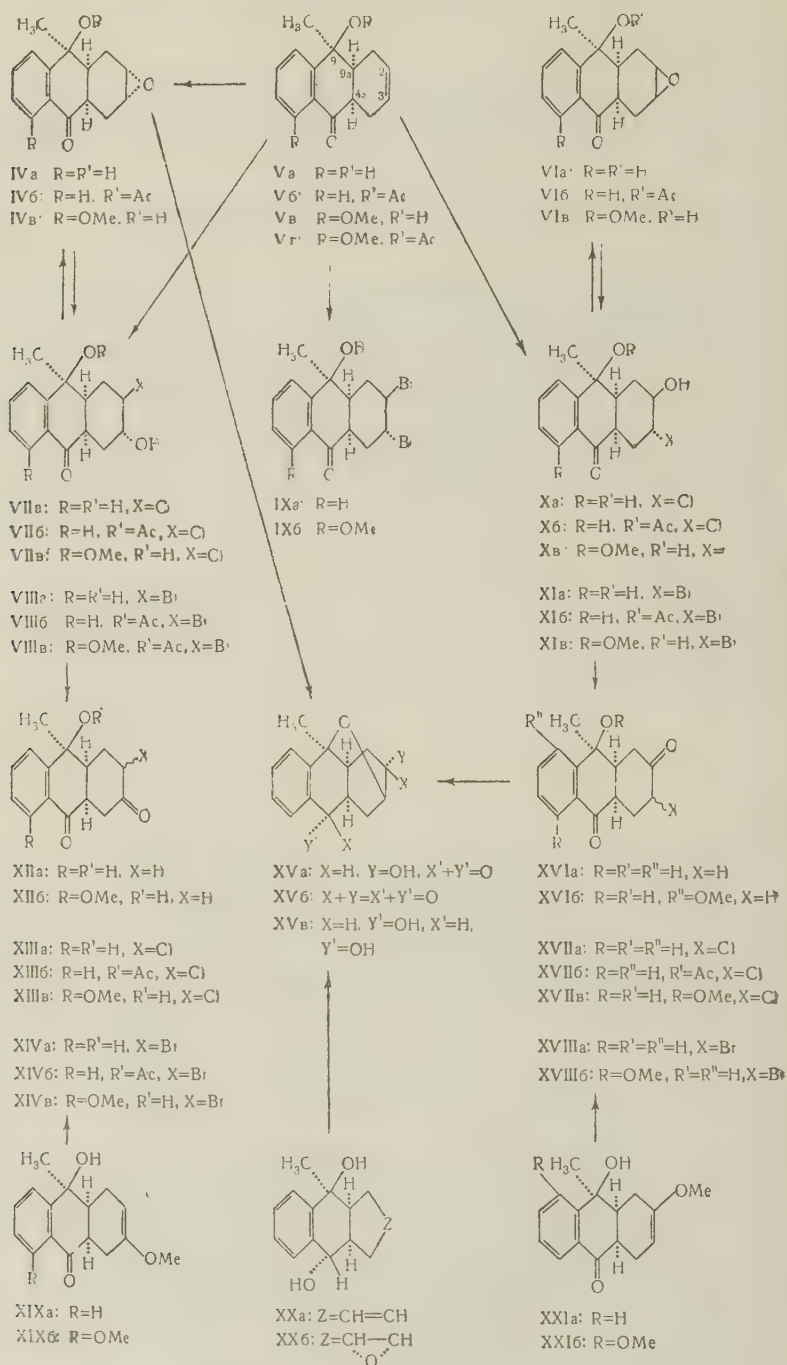
Так, при бромировании соединений типа (V) бромом в CHCl_3 при -60° получаются с выходом 60—70% соответствующие дибромиды (IX), а при действии тех же соединений (V) * PhCO_3H в CHCl_3 (20° , 16 час.) получается с выходом 85—95% α -эпоксиды типа (IV). Обе реакции протекают селективно и приводят к соединениям, содержащим электрофильный заместитель в положении 3 α .

Аналогичная пространственная направленность наблюдается и при присоединении к веществам типа (V) HOCl или HOBr при действии на них t-BuOCl в водном ацетоне при 20° или $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NBr}$ в 0,01 N водном растворе H_2SO_4 при 0° . Первая из этих реакций приводит к образованию хлоргидринов типа (X) (выход 75—85%), а вторая (с таким же выходом) — к смеси изомерных бромгидринов типа (VIII) и (XI) в соотношении приблизительно 1 : 2; таким образом, во всех случаях происходит присоединение в положение 2 β , 3 α .

Бромгидрины типа (VIII), а также хлоргидрины типа (VII) могут быть получены с удовлетворительным выходом и другим способом — раскры-

* Не описанные ранее ацетоксикетоны (Vб) и (Vг) были получены из NaMg -алкоголя-кетолов (Va) и (Vв) ацетилированием Ac_2O в бензоле при 20° .

тием α -эпоксидов (IV) при помощи $\text{Ru} \cdot \text{HBr}$ или $\text{Ru} \cdot \text{HCl}$ в спиртовом растворе (10—15 мин. при кипении). Обратная реакция, замыкание окисного кольца при действии на галоидгидрины (VII) и (VIII) 0,1 N KOH 70% диоксана (20°, 30 мин.), приводит с высоким выходом к исходным



α -эпоксидам (IV). Изомерные галоидгидрины типа (X) и (XI) в этих условиях с почти количественным выходом образуют стереоизомерные β -эпсиды типа (VI), которые в свою очередь могут быть раскрыты галоидгидратами пиридина в исходные хлор- и бромгидрины (X) и (XI).

Таблица 1

Едини- цы	Т. пл. или разл. и раство- ритель для кристаллизации	$\lambda_{\text{EtOH макс}}^{\text{мк}} (\lg \epsilon)$	Найдено %			Вычислено %		
			С	Н	Hal	С	Н	Hal
IVa	138°(EtOH)	249, 289 (4,03, 3,22)	73,40	6,74		73,75	6,60	
IVb	189°(C ₆ H ₅ CH ₃)	247, 286 (4,04, 3,16)	71,31	6,48		71,31	6,34	
IVc	211°(50% EtOH)	255, 317 (4,12, 3,86)	70,34	6,76		70,05	6,61	
Vb	174°(EtOH)	242, 287 (3,96, 3,16)	75,72	6,55		75,53	6,71	
Vg	209°(EtOH)	258, 333 (4,03, 3,69)	71,81	6,58		71,98	6,71	
VIa	141°(50% EtOH)	250, 289 (4,03, 3,17)	74,01	6,90		73,75	6,60	
VIb	191°(50% EtOH)	246, 286 (4,16, 3,16)	71,25	6,58		71,31	6,34	
VIb	174°(AcOEt)	228, 257, 317 (3,37, 3,43, 3,36)	69,94	6,60		70,05	6,61	
VIa	163°(C ₆ H ₅)	252, 291 (4,01, 3,19)	64,30	6,22	12,62	64,17	6,10	12,64
VIb	161°(C ₆ H ₅)	251, 288 (4,02, 3,12)	63,65	6,09	10,65	63,25	5,93	10,98
VIb	179°(AcOEt)	257, 317 (3,92, 3,65)	61,43	6,28	11,39	61,83	6,16	11,41
VIa	164°(EtOH)	252, 292 (4,12, 3,24)	54,99	5,20	24,37	55,40	5,27	24,57
VIb	155°(75% EtOH)	251, 288 (4,11, 3,21)	55,54	5,35	21,81	55,59	5,22	21,76
VIb*	170°(50% EtOH)	238, 260, 318 (3,95, 3,84, 3,65)	51,66	5,67	21,37	51,48	5,67	21,42
IXa	146°(AcOEt)	249, 290 (4,06, 2,89)	46,79	4,47	41,05	46,47	4,15	41,13
IXb	174°(EtOH)	260, 319 (3,92, 3,66)	46,10	4,36	38,26	45,96	4,34	38,22
Xa	211°(C ₆ H ₅)	250, 291 (3,99, 3,21)	64,00	6,24	12,68	64,17	6,10	12,64
Xb	158°(70% EtOH)	250, 288 (4,01, 3,15)	63,14	6,01	11,09	63,25	5,93	10,98
Xb	210°(EtOH)	255, 316 (4,08, 3,63)	62,16	6,22	11,42	61,83	6,16	11,41
XIa	179°(EtOH)	250, 290 (4,12, 3,39)	55,54	5,38	24,34	55,40	5,27	24,57
XIb	157°(25% EtOH)	249, 288 (4,06, 3,17)	55,37	4,98	21,64	55,59	5,22	21,76
XIb	205°(EtOH)	228, 258, 317 (3,47, 3,53, 3,41)	53,91	5,53	22,10	54,09	5,39	22,50
XIa	121°(C ₆ H ₅)	250, 291 (4,03, 3,17)	73,58	6,62		73,75	6,60	
XIb	192°(50% EtOH)	256, 319 (3,91, 3,67)	70,18	6,86		70,05	6,61	
XIa	95°(CHCl ₃ —гексан)	249, 290 (4,01, 3,17)	65,00	5,59	12,59	64,63	5,43	12,76
XIb	100°(диоксан—гексан)	244, 287 (4,28, 3,23)	63,56	5,60	11,00	63,65	5,34	11,05
XIb	95°(AcOEt)	257, 319 (4,22, 3,95)	62,12	5,66	11,72	62,24	5,55	11,48
IVa	64°(CHCl ₃ —гексан)	251, 291 (4,03, 3,18)	55,89	4,81	24,63	55,73	4,70	24,72
IVb	57°(CHCl ₃ —гексан)	251, 294 (3,99, 3,29)	55,64	4,87	22,08	55,90	4,69	21,88
IVc	70°(диоксан—гексан)	255, 317 (3,86, 3,64)	54,13	4,84	22,49	54,41	4,85	22,63
XVa	135°(C ₆ H ₅)	247, 287 (3,44, 2,95)	74,13	6,75		73,75	6,60	
XVb	152°(EtOH)	249, 288 (4,00, 3,09)	74,52	6,07		74,36	5,83	
XVc	176°(EtOH)	260 (2,26)	73,03	7,12		73,14	7,37	
VIa	135°(C ₆ H ₅)	249, 291 (3,63, 3,09)	74,11	6,80		73,75	6,60	
VIb	161°(50% EtOH)	222, 255, 313 (4,21, 3,91, 3,51)	69,95	6,71		70,05	6,61	
VIa	88°(C ₆ H ₅)	252, 292 (4,04, 3,22)	64,86	5,78	13,01	64,63	5,43	12,76
VIb	119°(C ₆ H ₅)	250, 288 (4,14, 3,15)	63,27	5,49	11,06	63,65	5,34	11,05
VIb	121°(C ₆ H ₅)	223, 256, 313 (4,26, 3,86, 3,25)	62,44	5,79	11,30	62,24	5,55	11,48
IIIa	68°(CHCl ₃ —гептан)	250, 290 (4,02, 3,10)	55,31	4,57	25,23	55,73	4,70	24,72
IIIb	66°(CHCl ₃ —гексан)	258, 318 (3,93, 3,68)	54,09	5,25		54,41	4,85	
IXa	204°(EtOH)	262 (2,32)	77,96	7,77		78,23	7,88	
IXb	162°(EtOH)	261 (2,29)	73,10	7,44		73,14	7,37	
XIb	127°(C ₆ H ₅)	223, 249 (3,72, 4,19)	68,53	6,80		68,38	6,78	
XIb*	144°(H ₂ O)	247, 287 (4,07, 3,15)	58,89	6,35		59,01	6,05	
XIV	160°(50% EtOH)	249, 289 (4,05, 3,11)	74,06	6,00		74,36	5,83	
XV	272°(EtOH)		61,19	5,08		60,70	5,39	

* Моногидрат

Присоединение HOCl к кетонам (XIX) и (XXI), являющимся эфирами енолов, или хлорирование этих соединений хлором в CHCl₃ при —50° с последующим гидролизом водой в присутствии CaCO₃ при 20° приводит к ма-
лустойчивым хлоркетонам типов (XIII) и (XVII) с выходом около 80%.
Исследные, а также не менее устойчивые бромкетоны типов (XIV) и (XVIII),
могут быть, кроме того, получены с выходом 75—90% окислением соответ-
ствующих хлор- и бромгидринов типов (VII), (VIII), (X) и (XI) хромовой
слотой в 80% AcOH (30°, 30 мин.).

Галоидкетоны типов (XIII), (XIV), (XVII) и (XVIII) легко дегалоиди-
руются Zn-пылью в AcOH при 30°, образуя соответствующие оксидикетоны
типов (XII) и (XVI); эти же оксидикетоны получают с выходом 80—90%
и гидролизе кетолов (XIX) и (XXI) 0,03 N раствором HCl в 70% спирте
и 40°.

Это сведение галоидгидринов (VII), (VIII), (X) и (XI) через галоидке-
ны (XIII), (XIV), (XVII) и (XVIII) и далее через оксидикетоны (XII) и
(XVI) к эфирам енолов (XIX) и (XXI) является доказательством структуры
этих перечисленных соединений. Что касается пространственного строения

этих веществ, то оно было установлено следующим образом. При действии трет.-BuOK на эпоксид (IVa) последний в результате внутримолекулярного раскрытия α -окисного кольца был превращен в оксикетоокись (XVa), которая затем была окислена в дикетоокись (XVб), в свою очередь полученную встречным синтезом из хлоркетона (XVIIa) путем обработки его основаниями. Аналогичное превращение в 3,9-окись (XVв) было осуществлено и диоксиэпоксидом (XXб), полученным из кетолла (Va) восстановлением его LiAlH_4 в гликоль (XXa) с последующим окислением PhCO_3H . Как показывает рассмотрение молекулярных моделей, образование такого 3,9-окисного мостика возможно лишь при цис-сочленении колец В и С и транс-положении группы OH при С₉ по отношению к атомам водорода при С_{4а} и С_{9а}. Поскольку при этом превращения (Va) \rightarrow (XXa) \rightarrow (XXб) \rightarrow (XVв) \rightarrow (XVб) протекают в условиях, исключающих возможность инверсии асимметрических центров 4а, 9 и 9а, то, очевидно, все описанные в настоящей работе вещества, подобно 3,9-окисям (XV), обладают строением 4ааН, 9βОН, 9ааН, причем в данном случае цис-сочленение гидроароматических колец В и С, по-видимому, является наиболее стабильным (ср. (1)). Конфигурация остальных асимметрических центров, т. е. 2 и 3, вытекает из склонности галоидгидринов (VII), (VIII), (X) и (XI) легко превращаться в соответствующие эпоксиды (транс-диаксиальное расположение OH и Hal) и неспособности β-эпоксидов (VI) изомеризоваться в 3,9-окиси (невозможность транс-раскрытия эпоксидного кольца при атаке из β-области).

Синтезированные нами трициклические соединения типов (VII)—(XIV) и (XVI)—(XVIII) содержат в положении 2 и (или) 3 одну или две активные функциональные группы, при помощи которых возможно введение в кольцо В таких заместителей (например, малонового остатка), которые затем могут быть превращены в «верхнюю» часть кольца А тетрациклинов. Так дибромид (IXa) конденсируется с малоновым эфиром в присутствии 2 эквивалентов EtONa с образованием ненасыщенного малоната (XXII), а β-эпоксид (VIa) при взаимодействии с натриймалоновым эфиром и последующем омылении превращается в оксидикарбоновую кислоту (XXIII). Аналогично, при конденсации натриймалонового эфира с хлоркетона (XIIIa) образуется, наряду с 2,9-оксидокетоном (XXIV), соответствующий кетомалонат, выделенный в виде бис-*n*-нитрофенилгидразона (XXV).

Таким образом, осуществленный нами синтез трициклических кетолов с активными функциональными группами в кольце В открывает возможность построения кольца А тетрациклинов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Институт биологической и медицинской
химии АМН СССР

Поступило
4 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Шемякин, М. Н. Колосов, М. Г. Карапетян, Е. С. Чамаган, ДАН, 112, 669 (1957). ² Н. Н. Inhoffen, Н. Muxfeldt, Н. Schaefer, Н. Krämer, *Croatia Chem. Acta*, 29, 329 (1957). ³ М. М. Шемякин, М. Н. Колосов, Ю. А. Арбузов, В. В. Оноприенко, Г. А. Шатенштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 794.

Член-корреспондент АН СССР С. Н. УШАКОВ

О НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ В ЦЕПЯХ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВОГО СПИРТА

Физические свойства полимеров зависят как от сил, действующих между макромолекулами, так и внутри молекул между различными их элементами. Взаимодействия внутри цепи макромолекулы определяют ее гибкость, взаимодействия же между макромолекулами — механическую прочность полимера. Межмолекулярные взаимодействия определяются, как известно, а) дипольными силами, б) индукционными силами, в) дисперсионными силами, г) водородными связями.

Сшивки линейных цепей макрополимеров первичными валентными связями (имеется в виду, что число таких сшивок ограничено и не превращает полимер в глобулярный) оказывает качественно такое же влияние, как и изменение междучастичных сил взаимодействия (достигаемое, например, введением в структуру полимера полярных групп). Как введение диполей, так и установление мостиков между цепями увеличивает температуру стеклования, модуль упругости и высокоэластичности, разрывное сопротивление и твердость полимера и уменьшает его удлинение при разрыве и прочность на удар. Что касается самого механизма разрыва полимера, то при достаточной степени полимеризации, независимо от наличия мостиков между цепями, он может происходить по внутримолекулярному механизму.

Имеется, однако, одно весьма важное принципиальное отличие между взаимодействиями полимера, определяемыми междучастичными силами взаимодействия (как дипольными силами, так и водородными связями), с одной стороны, и валентными, мостичными связями, — с другой. Первые находятся в сильной зависимости от температуры и резко ослабевают с ее повышением. Мостичные же, валентные, связи практически не зависят от температуры в широком ее диапазоне.

В целях модификации свойств высокополимеров путем изменения химической структуры практически приходится пользоваться или введением цепей полярных групп, или установлением мостичной связи. Направление изменения свойств в обоих случаях будет однозначным, однако, например, долговечность полимера, сшитого валентными химическими связями, будет сохраняться в значительно более широком диапазоне температур, чем полимера, содержащего сильные диполи.

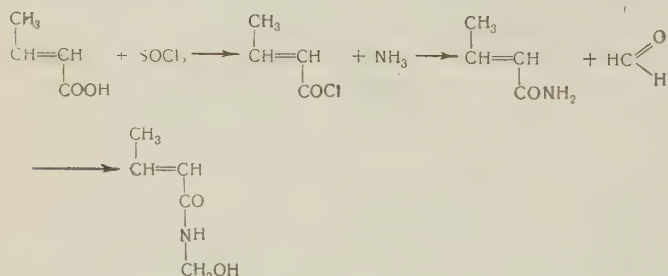
Методика образования сшитых пространственных полимеров путем установления мостичных валентных связей между цепями в ряде случаев является более предпочтительной, чем использование межмолекулярных сил. Получение сшитых полимеров может осуществляться различными путями, важнейшими из которых являются: а) сополимеризация ди- и полиреактивных мономеров (по радикаловому механизму); б) взаимодействие функциональных групп, включенных в структуру полимера и в) применение различных облучений (главным образом γ -лучами).

Процессы получения сшитых полимеров путем сополимеризации винильных и дивинильных (диаллильных и др.) мономеров получили широкое развитие. Недостатком этого метода является то обстоятельство, что образующийся пространственный сополимер достигает точки желатинизации тогда, когда еще имеется большой процент золь-фракции, что естественно снижает физические и механические показатели полимерного материала. Более совершенной такой процесс протекает, когда второй (дивинильный) компонент реакции неспособен к гомополимеризации. При этом образование пространственной сетки сополимера осуществляется только путем гетерополимеризации.

зации. Автором предложен и совместно с сотрудниками применен ряд новых дивинильных сшивающих агентов, дающих хорошие результаты при гетерополимеризации с акриловыми производными и сложными виниловыми эфирами. В качестве таких эффективных сшивателей, совместно с И. А. Арбузовой и С. А. Плоткиной предложены ⁽¹⁾ и совместно с И. Са то детально изучены для сополимеризации с винилацетатом ⁽²⁾ диаллилацетали различных альдегидов (формаль, этилаль, бутираль).

Другая группа особо эффективных сшивателей для сложных виниловых эфиров была впервые синтезирована и применена автором совместно с Е. М. Лаврентьевой и К. С. Подгорской ⁽³⁾. К таким сшивателям относятся диэфир метилолкротоамида и метилен-бис-кротоамид. Упомянутые производные кротоновой кислоты не способны к гомополимеризации, но легко образуют гетерополимеры с винилацетатом и другими сложными виниловыми эфирами, причем при введении в реакцию уже 0,2—1,0 мол. % сшивателя получаются прозрачные твердые неплавкие сополимеры, лишенные присущего поливинилацетату свойства хладотекучести. Однако и применение этих новых процессов сополимеризации с диаллилацетатами и тетраактивными кротоновыми производными для получения сшитых пространственных полимеров не устраняет недостатков, определяемых самой сущностью процесса пространственной сополимеризации и механизмом установления мостичных связей.

Более совершенным процессом образования полимеров является сшивание длинных линейных макромолекул путем реакции конденсации, включенных в состав цепи реактивных функциональных групп. Обычно при этом образуются не только мостичные связи между цепями, но и циклы в цепи. Во избежание этого явления, нежелательного для ряда назначений полимеров, целесообразно вводить в цепь функциональные группы путем гетерополимеризации. Это дает возможность получать цепь сополимера, состоящую из расположенных рядом звеньев с функциональными группами. Особенно интересным примером таких процессов является предложенная автором и осуществленная совместно с Е. М. Лаврентьевой и К. С. Подгорской сополимеризация винилацетата и других сложных виниловых эфиров с метилолкротоамидом и кротонамидом. Синтез метилолкротоамида был впервые осуществлен авторами при взаимодействии кротонылхлорида с параформом в среде четыреххлористого углерода ⁽⁴⁾ по схеме.



$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$; мол. в. 115 (криоскопически); $N = 12,18$ (теоретически); $d_{20}^{20} 1,1662$; $n_D^{20} 1,5164$, т. пл. 88° ; выход 80—89% от теории (перекристаллизован из бензола). Сополимеризация метилолкротоамида может осуществлят

ся в блоке или в растворителе, в присутствии таких инициаторов радикальной полимеризации, как перекись бензоила, перекись ацетилбензоила, динитрилаизомаасляной кислоты. Наиболее применим метод сополимеризации в метаноле с отгонкой не вошедшего в реакцию винилацетата при постепенном объеме реакционной смеси (при постепенной добавке метанола).

Получающиеся при этом линейные гетерополимеры обладают свойствами термореактивности и образуют при нагревании неплавкие и нерастворимые полимеры пространственной структуры.

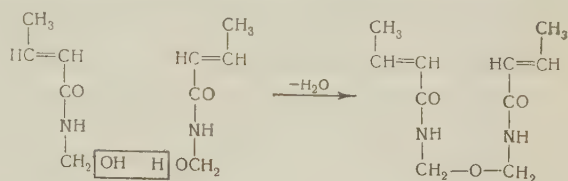
Изучение механизма радикаловой сополимеризации винилацетата с кротонамидом и метилолкротоамидом, выполненное автором совместно с Б. Л. Трухмановой, позволило установить константы сополимеризации этих систем (определенные по методу подобранной кривой).

Для системы амид кротоновой кислоты — винилацетат $r_1 = 0,01 \pm 0,01$ $= 2,0 \pm 0,5$ и для системы метилолкротонамид — винилацетат $r_1 = 0,01 \pm 0,01$ и $r_2 = 0,45 \pm 0,1$.

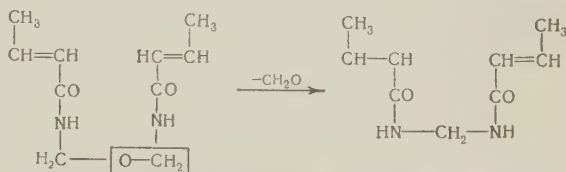
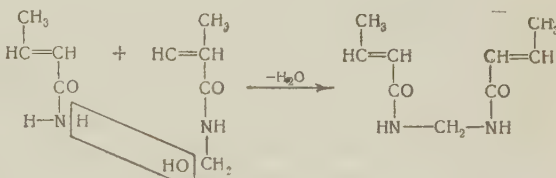
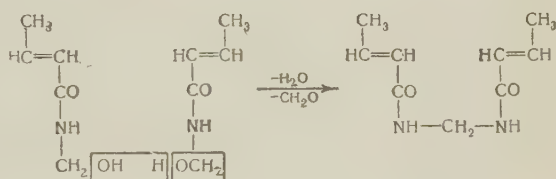
На основании полученных данных было установлено, что относительная активность к радикалу винилацетата у кротоновой кислоты и метилолкротонида — одного порядка, а у мономера кротонамида — ниже, что можно объяснить различием в химическом строении мономеров и влиянием последнего звена. Относительная активность мономера винилацетата к радикалам кротоновой кислоты, ее амида и метилоламида одинакова. Возможность соседнего расположения звеньев метилолкротонида в цепи полимера, таким образом, практически исключается. При нагревании гетерополимеров винилацетата с метилолкротонамидом, N-метилольные группы соседних цепей реагируют друг с другом с образованием простой эфирной или метиленовой связи между цепями.

Механизм взаимодействия был предварительно изучен на мономерах. При нагревании метилолкротонида в среде ароматических углеводородов в отсутствие катализаторов с отгонкой выделяющейся реакционной воды образуются различные продукты, получается диэфир метилолкротонида. При термической обработке диэфира метилолкротонида происходит отщепление формальдегида и образуется метилен-бис-кротонамид. Последний может быть также изучен при взаимодействии метилолкротонида и кротонамида при нагревании их эквимолекулярной смеси в ксилоле в отсутствие катализаторов.

Реакции идут с выходами, близкими к теоретическим. Схемы реакций и свойства получаемых соединений:



Мол. вес. (по Расту) 132; N — 13,19% (теорет. 13,20%); бромное число 151,9 (теорет. 151,0); n_D^{20} 1,157; d_{20}^{20} 1,1312; т. пл. 152°; выход от теории 97%. Мол. вес. (по Расту) 182; N — 15,33% (теорет. 15,38%); бромное число 175,6 (теорет. 175,8); n_D^{20} 1,5262; d_{20}^{20} 1,554; т. пл. 152°; выход от теории 95—99%.



Сополимер винилацетата и метилолкротонида путем каталитического метанолиза может быть переведен в сополимер винилового спирта метилолкротонида, растворимый в воде и обладающий такой же степенью реактивности, как и сополимер с винилацетатом. Переход сополимеров винилацетата или винилового спирта с метилолкротонамидом в неплавкое нерастворимое состояние проходит достаточно быстро⁽⁵⁾. Так, пленка сополимера винилового спирта, содержащего 3 мол. % метилолкротонида,

да, делается нерастворимой в холодной и горячей воде при нагревании 130° в течение 20 мин. и при 180° в течение 5 мин., тогда как пленка из чистого поливинилового спирта после такой обработки полностью сохраняет свою растворимость. Аналогичный эффект достигается и при применении смесей сополимеров: а) с кротонамидом и б) с метилолкротонамидом.

Изменение механических свойств пленок при введении в цепь сополимера звеньев метилолкротонамида и термообработке, по сравнению со свойствами пленки из поливинилового спирта, характеризуется данными (см. табл. 1).

Т а б л и ц а

	Разрывное сопротивле- ние, кг/см ²	Относи- тельное удлине- ние, %	Растворимость в холодной воде	Растворимость в горячей воде
Поливиниловый спирт	750	2,5	Не полностью	Полностью
Сополимер с 3 мол. % метил- олкротонамида	1050	10	Полностью	Полностью
То же, прогретый сополимер	1125	10	Нерастворяется	Не растворяется при кипячении

Новые сополимеры сложных виниловых эфиров и винилового спирта метилолкротонамидом (и кротонамидом) могут найти широкое практическое применение. Термообработанные сополимеры обладают значительно более высокой механической прочностью, чем чистый поливиниловый спирт и совершенно нерастворимы не только в холодной, но и кипящей воде.

Сополимеры винилацетата, содержащие 1—3 мол. % метилолкротонамида, растворимые в обычных органических растворителях, могут применяться в виде лаков. Получаемые покрытия после их термообработки отличаются твердостью, теплостойкостью, нерастворимостью и высоким поверхностным блеском. Аналогичные водорастворимые сополимеры винилового спирта, будучи применены в качестве покрытий, образуют после термообработки достаточно водостойкие пленки. Комплекс свойств таких покрытий делает целесообразным их применение в некоторых специальных областях.

Применение сополимеров винилового спирта с метилолкротонамидом дает возможность получить изделия, стойкие к воздействию бензина и достаточно водоупорные без дополнительной их обработки.

Большой интерес представляют термореактивные сополимеры винилового спирта (сополимеры с метилолкротонамидом, а также тройные сополимеры винилового спирта с метилолкротонамидом и кротонамидом, или смеси сополимеров винилового спирта с метилолкротонамидом и винилового спирта с кротонамидом) для получения синтетического термореактивного волокна особого типа ⁽⁶⁾. Такое волокно после термообработки делается нерастворимым в воде, не требует обработки формальдегидом и отличается от обычного «винилона» повышенной прочностью.

Таким образом, придание линейному сополимеру свойства термореактивности, за счет введения звеньев, содержащих реактивные функциональные группы, не занимающих в цепи соседнего положения, открывает весьма широкие возможности их технического использования.

Новая группа гетерополимеров с производными кротоновой кислоты представляет в этом отношении особый интерес для производства покрытий, пластмасс и синтетического волокна.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
18 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Н. Ушаков, И. А. Арбузова, С. А. Плоткина, Авт. свид. 770
- ² И. Санто, Автореферат диссертации, Л., 1957. ³ С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьева, К. С. Подгорская, Авт. свид. 114671. ⁴ С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьева, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, № 1, 91; Авт. свид. 1126
- ⁵ С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьева, Авт. свид. 115540. ⁶ С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьева, Авт. свид. 115455.

Ю. К. ЮРЬЕВ и Н. В. МАКАРОВ

ПРЕВРАЩЕНИЕ ФУРАНИДИНА И ТЕТРАГИДРОПИРАНА
В СООТВЕТСТВЕННЫЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ;
ПРЕВРАЩЕНИЕ ПОСЛЕДНИХ В СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ
ГЕТЕРОЦИКЛЫ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 27 IV 1959)

В конце 1957 г. Гилман и Виттенберг ⁽¹⁾ сообщили, что при длительном нагревании (3—6 дней при 250—260°) дифенилсилана с серусодержащими гетероциклами ароматической природы, как феноксатиин, фенотиазин и интрен (до прекращения выделения сероводорода) с незначительными потерями были получены соответственно 10, 10-дифенил-феноксасилин (2%), феноксасилин (1,2%) и фенотисилин (4,7%). Таким образом, в этой восстановительной реакции, протекавшей с большим трудом, не затрагивались ни атом кислорода, ни иминогруппа, циклически связанные с двумя бензольными кольцами в конденсированной системе феноксатиина и, соответственно, фенотиазина.

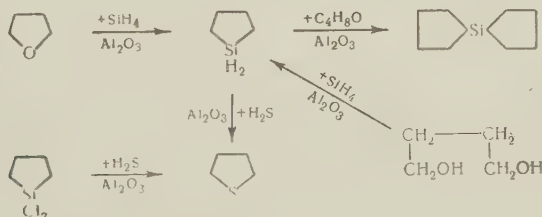
Применяя каталитический метод взаимных превращений гетероциклов, описанный одним из нас ⁽²⁾, мы провели фуранидин над окисью алюминия в токе моносила при 375° и получили тетраметиленсилан (4%) и наряду с ним дитетрамтиленсилан (1,5%) — продукт превращения фуранидина под действием образовавшегося тетраметиленсилана.

В связи с этим мы провели над окисью алюминия смесь фуранидина и тетраметиленсилана и получили дитетрамтиленсилан (4,5%).

Осуществить аналогичное превращение фуранидина под действием дитетрамтиленсилана оказалось невозможным, так как последний при контакте с окисью алюминия заметно разлагался при 325° и полностью при 350°.

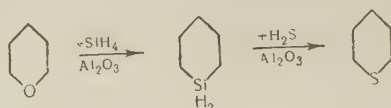
Тетрамтиленсилан мы получили также совместной каталитической гидратацией бутандиола-1,4 и моносила в тех же условиях.

При действии сероводорода на тетраметиленсилан и тетраметилендихлорлан циклически связанный атом кремния замещается на серу, и получается тиофан (14% и, соответственно, 4%); обратный переход под действием моносила вовсе не имел места, хотя и наблюдалось выделение сероводорода



тетрагидропиран при действии моносила и контакте с окисью алюминия при 375° превращается в пентаметиленсилан (9,5%); последний при

действии сероводорода в тех же условиях превращается в тетрагидропиран (24 %):



Экспериментальная часть

Тетраметиленсилан *. а) 20 г бутандиола-1,4 проводились над окисью алюминия при 375° в токе моносилана. Получено 0,6 г (2,8% тетраметиленсилана (при 350° получено 0,5 г; при 400° — полное разложение): т. кип. 70—71° (749 мм), n_D^{20} 1,4467, d_4^{20} 0,8039, MR_D 28,60 $C_4H_{10}Si$. Вычислено: 28,67. Литературные данные (4): т. кип. 70,7—70,8 (733,5 мм), n_D^{20} 1,4487, d_4^{20} 0,8065; (5) т. кип. 70—71° (760 мм); n_D^{25} 1,444 d_4^{25} 0,8000.

б) 20 г фуранидина проводились над окисью алюминия при 375° со скоростью 0,4—0,5 мл/мин. в токе моносилана. При перегонке высушенного катализата были выделены: 0,9 г (4%) тетраметиленсилан (средние выходы из девяти опытов с регенерацией катализатора воздужом после каждого опыта): т. кип. 70—71° (750 мм), n_D^{20} 1,448 d_4^{20} 0,8049, MR_D 28,63, $C_4H_{10}Si$. Вычислено: 28,67.

Найдено %: С 55,57; 55,61; Н 11,58, 11,53; Si 32,39; 32,45
 $C_4H_{10}Si$. Вычислено %: С 55,73; Н 11,69; Si 32,58

0,5 г (1,5%) дитетраметиленсилана (средние выходы из девяти опытов т. кип. 174—175° (750 мм), n_D^{20} 1,4860, d_4^{20} 0,9048. MR_D 44,52, $C_8H_{16}S_2$. Вычислено: 44,54.

Найдено %: С 60,89; 60,81; Н 14,09; 14,14; Si 24,62; 24,57
 $C_8H_{16}S_2$. Вычислено %: С 60,98; Н 14,26; Si 24,76

Литературные данные: (4) т. кип. 173—174° (750 мм), n_D^{20} 1,486 d_4^{20} 0,9043; (5) т. кип. 178,5° (760 мм), n_D^{25} 1,4860, d_4^{25} 0,8999.

Дитетраметиленсилан. Смесь из 10 г тетраметиленсилана 10 г фуранидина (1:1,1) проводилась над регенерированной окисью алюминия со скоростью 0,3 мл/мин. в токе азота при 375°. Получено 0,8 г (4,5%): т. кип. 173—174° (750 мм), n_D^{20} 1,4870, d_4^{20} 0,9010, MR_D 44,60.

Пентаметиленсилан. 20 г тетрагидропирана проводились над регенерированной окисью алюминия со скоростью 0,4 мл/мин. в токе моносилана при 375°. Получено 2,5 г (9,5%) (при 325° выход 2 г, при 350°—2,2 г, т. е. 8% и 8,5%): т. кип. 101—102° (760 мм): n_D^{20} 1,449 d_4^{20} 0,8191, MR_D 33,60, $C_5H_{12}Si$. Вычислено: MR_D 33,28.

Найдено %: С 59,56; 59,64; Н 12,16; 12,23; Si 27,84; 27,78
 $C_5H_{12}Si$. Вычислено %: С 59,92; Н 12,07; Si 28,01

Литературные данные: (5) т. кип. 101—102°, n_D^{25} 1,4533, d_4^{25} 0,8180.

Тиофан. а) 20 г тетраметиленсилана проводились над окисью алюминия со скоростью 0,6 мл/мин. при 375° в токе сероводорода. Катализат насыщался едким кали, извлекался эфиром. После отгонки эфира от высушенной вытяжки получено 3 г (14%): т. кип. 120° (759 мм), n_D^{20} 1,448.

* Используя метод Б. Н. Долгова, С. Н. Борисова и М. Г. Воронкова (3) и нагревая тетраметилендихлорсилан со стехиометрическим количеством триэтилсилана в присутствии каталитических количеств $AlCl_3$, мы получили тетраметиленсилан с выходом 85%; при восстановлении диэтилдихлорсилана мы получили диэтилсилан с выходом 60%.

0,46, d_4^{20} 0,9960, MR_D 26,10, C_4H_8S . Вычислено: 26,39. Соединение сулемой плавилось при 125—125,6° (из спирта),

Найдено %: Hg 63,12; 63,18
 $C_4H_8S \cdot HgCl_2$. Вычислено %: Hg 63,23

2 г тетраметилендихлорсилана проводились над окисью алюминия скоростью 0,3 мл/мин. при 400° в токе сероводорода. Получено (4%) (при 350° превращение не имело места, при 450° — выход 3,7%); кип. 119,5—120,3° (753 мм); соединение с сулемой плавилось при 125° (из спирта).

Найдено %: Hg 63,01; 63,15
 $C_4H_8S \cdot HgCl_2$. Вычислено %: Hg 63,23

температурные данные: (6) т. кип. 119,8—120° (750 мм), n_D^{20} 1,5052, d_4^{20} 0,9960.

Тетрагидротиопиран. 8 г пентаметиленсилана проводились над окисью алюминия при 375° в токе сероводорода. После обработки катализатора, как описано выше, получено 2 г тетрагидротиопирана: т. кип. 139—139° (735 мм), n_D^{20} 1,5032, d_4^{20} 0,9774, MR_D 30,60, $C_6H_{12}S$. Вычислено: 30,60. Т. пл. соединения с сулемой 136—137° (из спирта). Литературные данные: (7) т. кип. 139,4—140° (747 мм), n_D^{20} 1,5048, d_4 0,9791; т. пл. соединений с сулемой: 137—137,5°.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Gilman, D. Wittenberg, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6339 (1957).
Ю. К. Юрьев, ЖОХ, **6**, 972, 1669 (1936); **7**, 1868 (1937); **9**, 153, 590, 1710 (1939); Уч. зап. МГУ, **79** (1945); ЖОХ, **16**, 851 (1946); Уч. зап. МГУ, **175**, 159 (1956).
³ Б. Н. Долгов, С. Н. Борисов, М. Г. Воронков, ЖОХ, **27**, 2062 (1957).
Ф. Платэ, Н. Л. Момма, Е. П. Егоров, ДАН, **99**, 849 (1954).
West, J. Am. Chem. Soc., **76**, 6012 (1954).
⁶ Ю. К. Юрьев, М. Д. Прохорова, ЖОХ, **7**, 1868 (1937); Ю. К. Юрьев, В. А. Тронова, ЖОХ, **10**, 31 (1940).
Ю. К. Юрьева, Е. Я. Первова, В. А. Сазонова, ЖОХ, **9**, 590 (1939).

Е. А. ЕФИМОВ и И. Г. ЕРУСАЛИМЧИК

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ЭЛЕКТРООКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ
НА ГЕРМАНИЕВОМ АНОДЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 6 V 1959)

В настоящее время можно считать установленным, что кинетика анодного растворения германия *p*-типа лимитируется диффузией дырок из глубины полупроводника к его поверхности (¹⁻⁵). В связи с этим следовало ожидать, что подобное влияние полупроводниковых свойств электрода будет характерно и для других анодных реакций. Между тем, проведенное исследование процесса электроокисления двухвалентного ванадия на вращающемся германиевом электроде *p*-типа (⁶) показало, что ионы V^{2+} свободно окисляются в той области потенциалов, в которой скорость растворения германия затруднена из-за недостатка дырок. Было показано также, что скорость электроокисления ионов ванадия значительно превышает скорость диффузии дырок и определяется лишь диффузионными процессами в электролите.

В связи с этим представлялось интересным установить, характерно ли это явление для других окислительных реакций, протекающих на германиевом аноде, или оно является специфической особенностью процесса электроокисления ионов ванадия. В качестве таких реакций нами были выбраны реакции окисления анионов оксалата и йода, кинетика которых для платинового электрода хорошо изучена. ■

Термодинамический потенциал окисления иона оксалата ($C_2O_4^{2-} \rightarrow 2e^- + 2CO_2$) равен $-0,49$ в (⁷).

Конечный продукт реакции — углекислый газ, не является окислителем и при высоких анодных потенциалах не способен восстанавливаться на германии, захватывая электрон из валентной зоны, в противоположность феррицианиду калия (⁴).

На рис. 1 показано изменение потенциала (против нормального водородного электрода) с плотностью тока германия *p* и *n*-типа с удельным сопротивлением $1,5 \text{ ом} \cdot \text{см}$ и диффузионной длиной $0,4\text{--}0,5 \text{ мм}$. Кривые сняты в $0,1 \text{ N HCl}$ без добавок и с добавкой оксалата калия в интервале плотностей тока $10^{-4}\text{--}2 \cdot 10^{-2} \text{ а/см}^2$ при 20° . Методика поляризационных измерений аналогична описанной в работе (³).

Введение в раствор оксалата калия приводит к понижению анодного потенциала германия *p*-типа во всем исследуемом интервале плотностей тока. Это явление особенно заметно при высоких плотностях тока, где доминирует процесс анодного растворения германия *p*-типа (рис. 1, 1) имеет место предельный ток диффузии дырок. Такой предельный ток диффузии дырок исчезает при введении в раствор оксалат-иона (рис. 1, 3). Освещение электрода (германия *p*-типа) 100-свечевой лампой с расстоянием 20 см снижает анодный потенциал примерно на 20 мв.

Кривая 3 рис. 1 соответствует случаю, когда на германиевом аноде протекают два электрохимических процесса: окисление оксалата и анодное растворение германия. Проведенное при $I = 10^{-2} \text{ а/см}^2$ и $I = 2 \cdot 10^{-2} \text{ а/см}^2$ измерение выхода по току показало, что в обоих случаях доля тока, идущая на окисление оксалата, примерно одинакова и составляет 25—28

Из рис. 1 видно, что реакция окисления оксалата, протекающая одновременно с реакцией растворения германия, резко увеличивает скорость медней в области потенциалов, где кинетика электродного процесса лимитируется диффузией дырок из глубины полупроводника к его поверхности. Создается впечатление, что анодное окисление $C_2O_4^{2-}$ как бы увеличивает концентрацию дырок на поверхности германия, и тем самым облегчает процесс его растворения.

Это явление, по нашему мнению, связано со следующими обстоятельствами. Во-первых, реакция окисления оксалат-иона протекает не с потреблением дырок, а с инъекцией электронов в германиевый анод, ибо в противном случае кривая 3 имела бы ток насыщения дырок. Поэтому этот процесс не

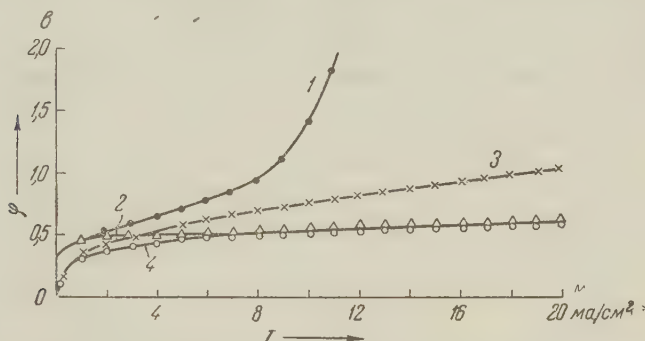


Рис. 1. Поляризация германиевого анода в присутствии $K_2C_2O_4$: 1 — германий p-типа в 0,1 N HCl, 2 — германий p-типа в 0,1 N HCl + 1,0 N $K_2C_2O_4$, 3 — германий p-типа в 0,1 N HCl + 1,0 N $K_2C_2O_4$, 4 — германий p-типа в 0,1 N HCl + 1,0 N $K_2C_2O_4$

может лимитироваться диффузией дырок из глубины электрода. Во-вторых, инъекция электронов в результате окисления оксалат-иона их концентрация на поверхности германиевого электрода резко возрастает. Это предположение весьма вероятным, если учесть, что в исследуемом интервале плотностей тока поверхность германия заряжена положительно⁽⁸⁾, т. е. энергетические зоны изогнуты кверху и концентрация электронов на поверхности намного меньше, чем в объеме полупроводника. В результате инъекции электронов в поверхностном слое германия создаются сильные электрические поля, которые в свою очередь способствуют появлению там большого количества дырок из-за дрейфа или местной генерации. Это приводит к ускорению реакции анодного растворения германия, протекающей с участием дырок и лимитируемой их концентрацией на границе раздела германий — электролит.

На германии p-типа (рис. 1, 4) снижение потенциала из-за реакции окисления оксалат-иона происходит только при низких плотностях тока ($6 \cdot 10^{-3}$ а/см²). При более высоких плотностях тока, где, как показало измерение выходом по току, практически протекает только одна реакция анодного растворения германия, наличие в растворе $C_2O_4^{2-}$ не изменяет потенциала анода.

Интересно отметить, что точечные язвы, обычно образующиеся при анодном растворении германия в области высоких плотностей тока, гораздо менее выражены в случае наличия в электролите оксалат-иона. Это еще раз подтверждает тот факт, что в этом случае количество дырок на поверхности германия возрастает.

Аналогичные явления имеют место и в случае присутствия в растворе оксидного калия (рис. 2). Здесь также не наблюдается предельный ток диффузии дырок из-за инъекции электронов в германий при окислении ионов

йода. Кроме того здесь, по-видимому, происходит еще один процесс, способствующий ускорению реакции анодного растворения германия.

Окисление иона йода — процесс термодинамически обратимый. Нормальный потенциал этой реакции равен $+0,535$ в. Поэтому реально допустимо, что йод, являющийся конечным продуктом реакции, способен восстанавливаться на аноде, захватывая электроны из валентной зоны. Как показал Геришер и Бек (⁴), это должно приводить к появлению дополнительного количества дырок в поверхностном слое германия и, следовательно, к деполяризации процесса анодного растворения.

Возможность протекания реакции восстановления йода подтверждается также визуальными наблюдениями. Так, при электролизе не появляется интенсивная желтая окраска раствора, характерная для йода. Кроме того выход по току реакции анодного растворения германия в этом случае близок к 100%. Очевидно йод играет здесь роль своеобразного «переносчика тока» способствуя обмену электронами между валентной зоной и зоной проводимости.

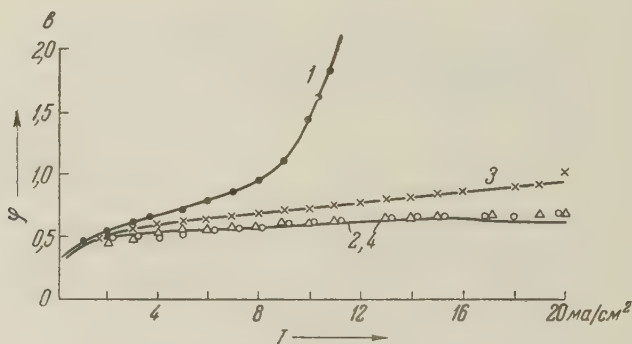


Рис. 2. Поляризация германиевого анода в присутствии KJ: 1 — германий п-типа в 0,1 N HCl, 2 — германий р-типа в 0,1 N HCl, 3 — германий п-типа в 0,1 N HCl + 1,0 N KJ, 4 — германий р-типа в 0,1 N HCl + 1,0 N KJ

Таким образом, на основании имеющихся в литературе (¹⁻⁶) и полученных в настоящей работе экспериментальных данных представляется возможным сделать вывод, что только одна электрохимическая реакция, имеющая своим результатом разрушение кристаллической решетки, — реакция анодного растворения германия лимитируется диффузией дырок глубины полупроводникового электрода к его поверхности. Протекание других окислительных реакций происходит не с потреблением дырок, а с инжекцией электронов. В этих случаях благодаря специфике полупроводникового электрода происходит ускорение параллельно идущей реакции анодного растворения германия.

Поступило
4 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Brattain, C. Garrett, Bell Syst. Tech. J., 34, 129 (1955). ² D. Turner, J. Electrochem. Soc., 103, 252 (1956). ³ Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, ЖФХ, 32, 413 (1958). ⁴ Н. Gerischer, F. Beck. Zs. Phys. Chem., 13, 389 (1958). ⁵ J. Flynn, J. Electrochem. Soc., 105, 715 (1958). ⁶ Ю. В. Плесков, Б. Н. Кабанов, ДАН, 123, 884 (1958). ⁷ В. Латимер, Окислительные состояния элементов, ИЛ, 1954, стр. 65, 136. ⁸ Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, ЖФХ, 32, 441 (1959).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. А. ИГОНИН, Ю. В. ОВЧИННИКОВ и академик В. А. КАРГИН

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
ПОТЕРИ ПОЛИМЕРОВ**

В ранее опубликованной работе ⁽¹⁾ было установлено, что применение высоких давлений при прессовании порошкообразных или гранулированных полимеров приводит в определенном интервале температур к явлениям заэквирования полимеров под влиянием всестороннего сжатия. В результате этого для одной и той же температуры прессования существуют два предела давлений, ограничивающих область давления, в которой имеет место сращивание зерен полимера с исчезновением границы раздела между ними. Было высказано предположение, что это явление следует объяснить снижением подвижности отрезков молекулярных цепей полимеров под влиянием приложенного высокого давления.

Представляло интерес попытаться обнаружить такое изменение подвижности цепей полимеров под действием высоких давлений с помощью другого независимого метода. Для этой цели был выбран метод снятия температурной зависимости диэлектрических потерь $\tan \delta$ полимеров при различных внешних давлениях. В настоящее время установлено, что многие полярные полимеры имеют два максимума диэлектрических потерь, которые обусловлены двумя процессами релаксации ⁽²⁾.

П. Михайлов ⁽³⁾ определяет эти два максимума как дипольно-радикальные и дипольно-эластические потери. Дипольно-радикальные потери, имеющие место при температурах ниже T_g полимера, обусловлены тепловым движением радикалов (полярные мономерные звенья, боковые группы) полимерной цепи. Дипольно-эластические потери, наблюдаемые выше T_g , связываются с тепловым движением отдельных участков полимерной цепи, т. е. с высокоэластическими свойствами полимеров. В частности, введение в полимер пластификаторов приводит к сдвигу максимума дипольно-эластических потерь в область более низких температур ⁽⁴⁾ в силу возрастания высокоэластических свойств полимера. Поэтому можно было ожидать, что приложение высоких давлений к полимерам должно привести к обратному результату — сдвигу максимума дипольно-эластических потерь в область более высоких температур. При этом могут быть исследованы полимеры, находящиеся в монолитном состоянии.

Для измерения температурной зависимости диэлектрических потерь полимеров была изготовлена специальная прессформа (рис. 1), позволяющая производить измерения $\tan \delta$ в широком диапазоне температур и давлений. Образец (а) полимера в виде прессованного диска диаметром 38 мм толщиной 0,2—0,3 мм помещался на измерительный электрод (б), изолированный от корпуса прессформы (в) с помощью прокладки из фторопласта

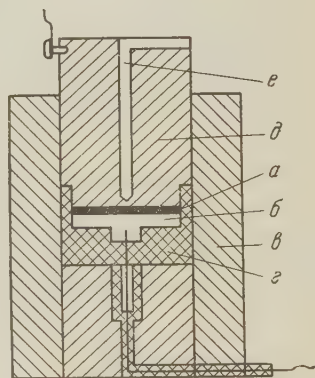


Рис. 1. Прессформа для измерения температурной зависимости $\tan \delta$ полимеров при различных давлениях

(з). Провод от этого электрода, идущий к измерительному мосту, изолирован с помощью кварцевой втулки и прослойки фторопласта (з). Вторым электродом служил верхний пуансон (а), который заземлялся. Температура образца измерялась термопарой, вводимой в канал (е) верхнего пуансона. Давление на образец давалось через верхний пуансон с помощью гидравлического пресса. Прессформа нагревалась с помощью цилиндрического электрообогревателя, который надевался на корпус прессформы. Перед измерением образец выдерживался под давлением при температуре опыта в течение

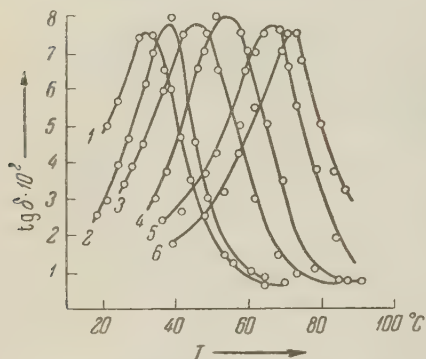


Рис. 2. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ полиметилакрилата на частоте 5000 гц при разных давлениях: 1 — атм. давл., 2 — 306 кг/см², 3 — 612 кг/см², 4 — 1224 кг/см², 5 — 1836 кг/см², 6 — 2448 кг/см²

рам. Аналогичная зависимость получена также для поливинилхлорида.

На рис. 3 приведена температурно-частотная зависимость $\text{tg } \delta$ полиметилакрилата при давлении 2448 кг/см². При каждом заданном давлении максимум дипольно-эластических потерь сдвигается к более высоким температурам при увеличении частоты. Для других исследованных нами полимер

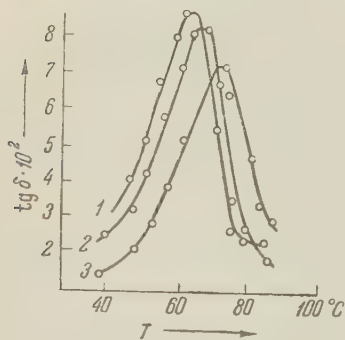


Рис. 3. Температурно-частотная зависимость $\text{tg } \delta$ полиметилакрилата при давлении 2448 кг/см²: 1 — 400 гц, 2 — 1000 гц, 3 — 5000 гц

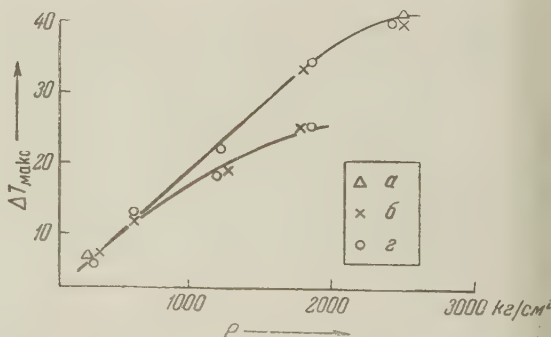


Рис. 4. Смещение температуры максимума дипольно-эластических потерь с увеличением давления для полиметилакрилата (верхняя кривая) и поливинилхлорида. а — 400 гц, б — 1000 гц, з — 5000 гц

наблюдается аналогичная температурно-частотная зависимость. На рис. 4 показано смещение температуры максимума дипольно-эластических потерь с увеличением давления для полиметилакрилата и поливинилхлорида. Для полиметилакрилата в широком диапазоне давлений наблюдается прямая пропорциональность в сдвиге $\Delta T_{\text{макс}}$ от давления и нелинейность появ

при давлениях выше 2000 кг/см^2 . Для поливинилхлорида такая нелинейность наблюдается при давлениях выше 1000 кг/см^2 . По-видимому, линейность зависимости $\Delta T_{\text{макс}}$ от давления имеет общий характер и связана с возрастающим влиянием упругих (гуковских) деформаций полимеров в таких высоких давлениях. Для полимеров с более жесткими цепями акты застеклования под давлением наблюдаются при более низких давлениях (⁶). Можно полагать, что с этим связано и более быстрое затухание от максимума ΔT в зависимости от давления для поливинилхлорида по сравнению с полиметилакрилатом. Таким образом, полученные в настоящей работе данные подтверждают факт изменения подвижности молекулярных цепей полимеров в результате всестороннего сжатия. По-видимому, одной из причин этого эффекта является возрастание плотности упаковки молекул, происходящее под влиянием приложенного давления. Эффект вращательного изменения гибкости цепи также должен иметь место, но веро-
ятно играет подчиненную роль.

В заключение выражаем благодарность проф. П. Г. Михайлову за обсуждение результатов работы и ценные советы, а также С. П. Кабину за помощь в экспериментальной работе.

Государственный научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступило
9 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников, С. А. Аржаков, ДАН, **120**, № 5, 1959. ² П. П. Кобеко, Г. П. Михайлов, З. И. Новикова, ЖТФ, **14**, 24, 1948. ³ Г. П. Михайлов, ЖТФ, **21**, 1395 (1951). ⁴ Г. П. Михайлов, Т. И. Исова, Д. А. Дмитроченко, ЖТФ, **26**, 1924 (1956). ⁵ Г. П. Михайлов, Усп. хим., **24**, 875 (1955). ⁶ Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников, Пробл. хим. и химическая технология, Сборн. трудов, Горький, 1959.

В. П. КОЛЕСОВ, И. Е. ПАУКОВ, С. М. СКУРАТОВ и Э. А. СЕРЕГИН

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТРОПИИ НЕКОТОРЫХ ЛАКТАМОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13 V 1959)

Хотя за последние годы резко увеличилось число работ по измерению истинной теплоемкости веществ при низких температурах с целью вычисления значений абсолютных энтропий, однако полученные в настоящее время для органических веществ данные крайне скудны. Наиболее подробно исследованы алканы и алкены. Из различных рядов циклических соединений надежные данные имеются только для циклопентана с числом членов в цикле от 3 до 8. Ни для одного ряда гетероциклических соединений данных по абсолютным энтропиям нет. Между тем, эти данные необходимы для расчета изменения изобарно-изотермического потенциала в разнообразных реакциях гетероциклических соединений, в частности, в реакциях их полимеризации. Попытки расчета значений абсолютных энтропий по полуэмпирическим уравнениям не дают достаточно надежных результатов. Так например, для вычисления абсолютных энтропий, вычисленные путем, казалось бы, очень обоснованного расчета Дайнтоном ⁽¹⁾ для циклогексана и циклооктана в жидком состоянии при 298,16° К равны 54,8 и 53,0 энтр. ед. соответственно, а те же величины, полученные из измерений истинных теплоемкостей этих веществ равны 57,97 и 62,6 энтр. ед. ⁽²⁾. Попытки расчета энтропий гетероциклических соединений, сделанные Смоллом ⁽³⁾ также не приводят

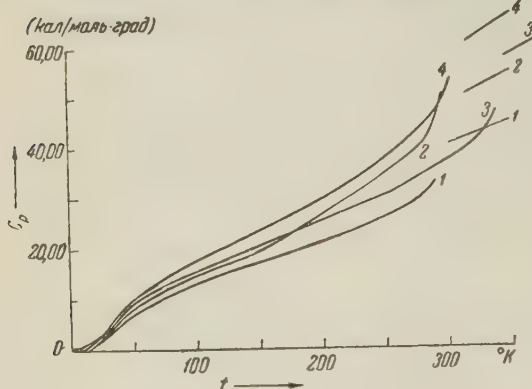


Рис. 1. Теплоемкости лактамов: 1 — α -пирролидон, 2 — α -пиперидон, 3 — ϵ -капролактam, 4 — ζ -энантолактam

надежным результатам. В настоящей работе сообщены результаты измерений теплоемкости при низких температурах (в интервале 60—350° К) и теплот плавления лактамов с числом членов в цикле от 5 до 8, т. е. α -пирролидона, α -пиперидона, ϵ -капролактама и ζ -энантолактама. Рассчитаны значения абсолютных энтропий этих веществ при 298,16° К и при 350° К.

При измерении истинных теплоемкостей лактамов использовалась методика, подробно описанная ранее ⁽⁴⁾.

Все лактамы очищались многократной перегонкой в сухом азоте *. При наполнении калориметра вещества сушились в течение нескольких дней

* Синтез и очистка лактамов были проведены в Всесоюзном научно-исследовательском институте искусственного волокна Н. Ф. Ерофеевой и В. Н. Топчешашевой.

пятиокисью фосфора. К сожалению, несмотря на тщательную очистку, некоторые вещества оказались недостаточно чистыми. Количества примесей, введенные в процессе измерения теплоемкостей образцов, найдены равными (в мол. %): для α -пирролидона 0,12, для α -пиперидона 0,98, для пролактама 0,05, для ζ -энантолактама 0,29. Все операции по заполнению калориметра веществами проводились в «сухой» камере. Для того, чтобы образцы не экспонировались на воздухе, калориметр, содержащий образец, вынимался из камеры в специальном герметичном приборчике, снабженном резиновым пальчиком. В этом приборчике калориметр взвешивался, накрывался гелием и запаивался. Результаты измерения истинных теплоемкостей лактамов при низкой температуре из сглаженных кривых $c_p - T$ представлены (в сокращенном виде) в табл. 1. Отклонения экспериментальных точек от сглаженной кривой во всем интервале температур не превышают 1%. Принято 1 кал. = 4,1840 дж.

Таблица 1

c_p из сглаженной кривой (кал/моль-град)				Температура, °А	c_p из сглаженной кривой (кал/моль-град)			
α -пирролидон	α -пиперидон	ϵ -капролактam	ζ -энантолактam		α -пирролидон	α -пиперидон	ϵ -капролактam	ζ -энантолактam
8,56	9,87	10,73	11,60	290	32,40	45,36	36,35	46,86
11,04	12,44	13,36	14,66	310	41,46		39,20	
12,94	14,46	15,55	17,36	320	42,43	51,19	40,83	61,62
16,89	19,51	20,52	23,51	335	43,90	53,19	44,82	64,02
21,26	26,66	25,50	30,17	350		55,20	58,43	66,42
26,02	34,73	31,27	37,96	370			60,89	
28,35	38,36	33,73	41,56					

Из рис. 1, где представлены кривые $c_p - T$ лактамов видно, что теплоемкость α -пиперидона начиная примерно со 150° К резко возрастает по сравнению с теплоемкостями других лактамов. Дополнительные измерения более чистым образцом α -пиперидона (количество примесей составляло 0,12 мол. %) подтвердили результаты предыдущих измерений.

Из рис. 1 также видно, что зависимость теплоемкости от температуры для лактамов в интервале измерения выражается прямыми линиями, наклон которых к абсциссе несколько разный.

В табл. 2 представлены температуры и теплоты плавления лактамов.

В литературных данных для теплоты плавления лактамов последнего времени не было. Только для ϵ -капролактама в работе [5] было опубликовано значение теплоты плавления, равное 3327 кал/моль (5).

Для расчета абсолютных энтропий, кривые теплоемкостей лактамов экстраполировались от 60° К до 0° К с помощью приведенных ниже уравнений, найденных подбором произвольного числа функций Дебая и Эйнштейна:

Таблица 2

Вещество	Температура * плавления, °К	Теплота плавления, кал/моль
α -пирролидон	299,082 ± 0,014	3327 ± 19 (из 3 опытов)
α -пиперидон	311,85 ± 0,05	2508 ± 15 (из 3 опытов)
ϵ -капролактam	342,305 ± 0,002	3847 ± 7 (из 4 опытов)
ζ -энантолактam	310,295	3197 (из 1 опыта)

* Приведенные в этой графе значения температур плавления относятся к абсолютно чистым веществам.

для α -пирролидона

$$c = D\left(\frac{125}{T}\right) + E_1\left(\frac{182}{T}\right) + E_2\left(\frac{314}{T}\right) + 5E_3\left(\frac{1000}{T}\right);$$

для α -пиперидона

$$c = D\left(\frac{125}{T}\right) + E_1\left(\frac{155}{T}\right) + E_2\left(\frac{261}{T}\right) + E_3\left(\frac{651}{T}\right) + 3E_4\left(\frac{890}{T}\right) + 5E_5\left(\frac{1275}{T}\right);$$

для ϵ -капролактама

$$c = D\left(\frac{110}{T}\right) + E_1\left(\frac{140}{T}\right) + E_2\left(\frac{244}{T}\right) + E_3\left(\frac{560}{T}\right) + E_4\left(\frac{654}{T}\right) + E_5\left(\frac{845}{T}\right) + 20E_6\left(\frac{1785}{T}\right);$$

для ζ -энантиолактама

$$c = D\left(\frac{124}{T}\right) + E_1\left(\frac{148}{T}\right) + E_2\left(\frac{184}{T}\right) + 2E_3\left(\frac{505}{T}\right) + E_4\left(\frac{688}{T}\right) + E_5\left(\frac{960}{T}\right) + 10E_6\left(\frac{1485}{T}\right).$$

Уравнения 1—4 удовлетворяют экспериментальным кривым теплоты растворения лактамов в интервале 60—170° К с точностью $\pm 0,2\%$. В табл. 3 приведены стандартные значения абсолютных энтропий твердых лактамов при 298,16° К и энтропии жидких лактамов при 350° К. Погрешность этих величин по нашим соображениям, не превышающая 0,4 энтр. ед.

Таблица 3

Вещество	$S^\circ_{298,16}$	S_{350}
α -пирролидон	32,7	50,7
α -пиперидон	39,4	55,5
ϵ -капролактама	40,3	58,4
ζ -энантиолактама	45,4	65,3

Полученные в настоящей работе данные являются единственным примером определения абсолютных энтропий ряда гетероциклических соединений.

имеют в этом смысле самостоятельный интерес. Использование их для вычисления Δz реакции полимеризации лактамов затруднено в настоящее время только недостаточностью данных по энтропиям линейных полиамидов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. S. Dainton, K. J. J. v. i. u., Quart. Rev., 12, № 1, 61 (1958). ² H. L. F. ke, D. W. Scott, M. E. Gross, J. Am. Chem. Soc., 78, 5469 (1956). ³ P. S. m. a. l. l., Trans. Farad. Soc., 51, 1717 (1955). ⁴ М. М. Попов, В. П. Колесов, Ж. 26, 2385 (1956). ⁵ S. V. R. M. a. s. t. r. a. n. g. e. l. o., Anal. Chem., 29, 841 (1957).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

П. Ф. ПОХИЛ и Л. Д. РОМОДАНОВА

О ПОВЕДЕНИИ ДИНИТРОТОЛУОЛА В ПРОЦЕССЕ ГОРЕНИЯ
ПОРОХА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 27 IV 1959)

В результате исследования процесса горения порохов в вакууме установлены и изучены, практически в изолированном виде, основные его стадии⁽¹⁾. Так, например, нитроглицериновый порох Н, нагретый до температуры самовоспламенения или подожженный от внешнего теплового источника после предварительного его нагрева до минимальной температуры $0-115^\circ$ (без предварительного подогрева порох при $p \sim 10^{-2}$ мм не т, т. е. после поджигания затухает), в зависимости от давления (в вакууме, сгорает беспламенно, или холоднопламенно, или двухпламенно.

Беспламенное горение является начальной стадией горения, и его устойчивость обусловлена тепловым эффектом $Q \sim 80$ кал/г суммарно-экзотермического процесса, происходящего в реакционном конденсированной фазе пороха.

В начальной стадии горения происходит химическое разложение меньшей части конденсированного вещества реакционного слоя пороха до газообразных продуктов, большая же часть конденсированного вещества реакционного слоя диспергируется в газообразные продукты разложения с образованием пародымогазовой горючей смеси. При беспламенном горении пороха пародымогазовая смесь, после ее образования, в дальнейшем практически не изменяется.

С ростом давления увеличивается скорость гетерогенно-гомогенных реакций, протекающих в зоне дымогазовой смеси, что и обуславливает повышение температуры смеси и появление визуально наблюдаемого эффекта — вспышки (холоднопламенное или двухпламенное горение).

Таким образом, начальная стадия горения пороха завершается образованием дымогазовой горючей смеси, догорающей затем в зоне над поверхностью пороха при определенных условиях (при $p \sim 50-60$ кГ/см²) до конечных продуктов горения. Очевидно, что в условиях беспламенного горения можно получить ответ о составе первичных газообразных продуктов, образующихся в результате разложения конденсированной фазы пороха — как ведут себя при беспламенном горении основные компоненты нитроглицеринового пороха Н (нитроклетчатка, нитроглицерин и динитротолуол).

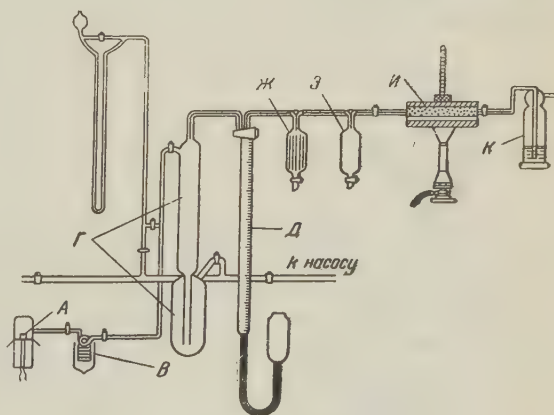
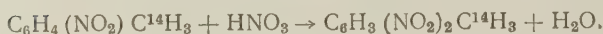
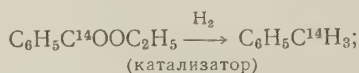
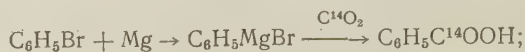


Рис. 1

В составе первичных газообразных продуктов разложения, образующихся в начальной стадии горения пороха, содержатся обычные продукты горения CO , CO_2 , CH_4 и большое количество окислов азота, около 6% всего объема газовой фазы (^{1,2}).

Второй вопрос еще не изучен, но известно, что нитроклетчатка не только в обычных условиях или в вакууме не может быть перегнана и при перегревании разлагается. Данная работа посвящена изучению, с помощью метода меченых атомов, поведения динитротолуола в процессе горения нитроглицеринового пороха Н.

Синтез динитротолуола, меченного C^{14} в метильной группе был осуществлен по следующей схеме:



Первая стадия представляет синтез меченой бензойной кислоты (^{3,4}), вторая стадия — этерификацию бензойной кислоты этиловым спиртом (⁵), третья стадия — гидрирование меченого бензойно-этилового эфира до толуола (проводилась под давлением водорода при 230—250° над медно-хромовым катализатором А. А. Бага), четвертая стадия — нитрование толуола серноазотной смесью до мононитротолуола, пятая стадия — нитрование мононитротолуола серноазотной смесью до динитротолуола. Выход по радиоактивности меченого динитротолуола составил 50% по расчету на исходный карбонат натрия. На основе меченого динитротолуола был приготовлен нитроглицериновый порох состава Н.

Методика работы экспериментальные результаты. Для изучения процесса горения нитроглицеринового пороха Н протекает химическое разложение динитротолуола, нами была использована вакуумная установка, схема которой показана на рис. 1. Навеска пороха ~0,012—0,015 г укреплялась на торце печки А и нагревалась до температуры самовоспламенения. В процессе горения при давлении $p \leq 2$ мм осуществлялось беспламенное горение пороха, в котором разлагалась меньшая часть конденсированной фазы реакционной смеси, большая же часть конденсированной фазы реакционной смеси диспергировалась с образованием пародымогазовой смеси. Газообразные продукты беспламенного горения пороха поступали в бюретку газоанализатора Д через ловушку В, охлаждаемую твердой углекислотой, в которой вымораживалась двуокись азота. Сосуд Г служил для перекачки газа в бюретку газоанализатора.

В сосуде Ж поглощалась окись азота насыщенным раствором серной кислоты, в сосуде З двуокись углерода поглощалась насыщенным раствором едкого кали.

В сосуде И поглощалась окись азота насыщенным раствором серной кислоты, в сосуде К двуокись углерода поглощалась насыщенным раствором едкого кали.

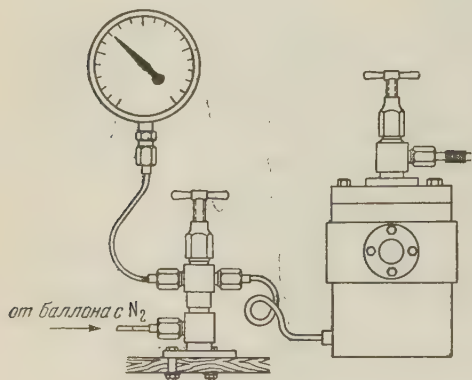


Рис. 2

раствором гидроокиси бария. Осадок углекислого бария отфильтровался, сушился, и проверялась его активность. Непоглощенные газообразные продукты горения, состоящие из CO , CH_4 и H_2 сжигались в трубке над окисью меди при температуре 290—300°. Образующаяся двуокись пероксида поглощалась насыщенным раствором гидроокиси бария. Осадок CO_2 извлекался, и проверялась его активность.

Активность газообразных продуктов горения, образующихся при горении пороха в области давления от 8 до 600 мм (при холоднопламенном и беспламенном горении), проверялась на электрометре СГ-2М. Активность определялась с помощью торцового счетчика.

Сжигание радиоактивного пороха в области повышенных давлений от 120 атм. проводилось в бомбе, схематически показанной на рис. 2, и определялась активность газообразных продуктов горения.

Чтобы исключить влияние кислорода воздуха на процесс горения, бомба перед опытом продувалась азотом, и этим же газом создавалось требуемое давление. Опыты проводились при комнатной температуре $\sim 20^\circ$. В результате выполненного исследования количество разложившегося динитротолуола в газообразных продуктах (в процентах) при горении нитроглицеринового пороха Н в зависимости от давления оказалось следующее:

В вакууме (порох предварительно подогревался до 110—115°)

Давление, мм	≤ 2 (беспламен. горение)	8	28	42	70	107	147	182	312	368	447	522	600
Разложение динитротолуола, %	0	2,5	3,1	4,2	5,5	6,0	8,0	10,0	15,0	17,8	39,2	41,0	50,

При давлении (при температуре 20°)

Давление, кг/см ²	5	10	20	40	50	80	150
Разложение динитротолуола, %	60	70	78,1	84,8	91,0	100,0	100,0

Из экспериментальных результатов, приведенных выше, видно, что при беспламенном горении нитроглицеринового пороха Н не образуются радиоактивные газообразные продукты горения. Очевидно, что в начальной стадии горения, протекающей в реакционном слое конденсированной фазы пороха, динитротолуол не разлагается, а диспергируется газообразными продуктами разложения нитроклетчатки и, возможно, частично испаряется вследствие конденсации на холодных стенках сосуда. Дым, собранный со стенок сосуда, образующийся при беспламенном горении пороха, имел активность, равную активности пороха. С ростом давления и развитием процесса гетерогенно-гомогенных реакций, протекающих в зоне дымогазовой смеси, процент разложившегося динитротолуола увеличивается.

Полнота разложения динитротолуола при горении нитроглицеринового пороха Н достигается при давлении $p \sim 80$ кг/см².

Поступило
16 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Ф. Похил, Сборн. Физика взрыва, № 2 (1953). ² П. Ф. Похил, Л. Д. Моданова, М. М. Белов, Сборн. Физика взрыва, № 3 (1955). ³ W. G. Dauph, J. C. Reid, P. E. Jankevich, Anal. Chem., 19, 828 (1947). ⁴ М. М. Са-
ров, Е. А. Андреев, ДАН, 103, № 1 (1955). ⁵ E. Fisher, A. Speier,
., 28, 3252 (1895).

В. П. БОРОНИН

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О ПОСЛОЙНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ ПЛОТНОСТИ
В КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ ТАТАРИИ И ЕЕ ЗНАЧЕНИИ
ДЛЯ ПОИСКОВ СТРУКТУР С ПОМОЩЬЮ ГРАВИТАЦИОННОЙ
РАЗВЕДКИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 19 II 1959)

В одной из своих последних работ Б. А. Андреев⁽¹⁾ на основании анализов опубликованных данных Л. Н. Розанова по Бугурусланскому району⁽²⁾, А. Г. Милешиной по Самарской Луке и Саратовскому району⁽³⁾ высказывает предположение о существовании послойной зональности плотности и других физических свойств в толще осадочных пород Волго-Уральской области. По мнению Б. А. Андреева, послойная зональность, т. е. изменение физических свойств в разновозрастных и одинаковых по литологическому составу пластах осадочных пород, в горизонтальном направлении контролируется в первую очередь, структурно-тектоническим фактором (тектонической трещиноватостью) и открывает новые возможности использования гравиметрической и других геофизических методов при поисках нефтегазоносных структур.

В свете этих данных для Татарии и других районов Волго-Уральской области, в которых большая часть разреза палеозоя сложена известняками и доломитами, оказалось возможным сделать предположение о том, что повышенная тектоническая трещиноватость карбонатных пород в сводовых частях и на крутых крыльях структурных поднятий может обуславливать уменьшение плотности этих пород. Последнее может быть причиной локальных минимумов силы тяжести на поверхности Земли. Нами была проделана некоторая работа по проверке данного предположения для территории Татарской АССР и, частично, смежных с ней территорий Башкирской АССР и Ульяновской обл.

Для выявления послойной зональности плотности нами были произведены соответствующие лабораторные измерения образцов карбонатных пород из нижнекаменноугольных отложений Акташской, Поповской, Сулеевской, Ташлиярской, Шугуровской, Миннибаевской и Урмарской разведочных площадей Татарии. Всего в пределах указанных площадей была измерена плотность свыше семисот образцов, представляющих преимущественно карбонатные отложения турнейского яруса нижнего карбона.

С этой же целью были использованы результаты измерений плотности карбонатных пород нижнего карбона и верхнего девона по Кукморской, Кирменской, Елабужской и Казакларской площадям, произведенные А. И. Кринари, В. И. Тереховым и А. Г. Салиховым⁽⁴⁾ в Казанском филиале АН СССР и Казанской геофизической экспедиции. При этом определения плотности карбонатных пород верхнего девона в достаточном количестве имеются только для Кукморской структуры. С учетом данных только что названных авторов, общее количество измерений плотности карбонатных пород, использованных нами при анализе данного вопроса, составляет ~ 1200.

Кроме того, были проанализированы с интересующей нас точки зрения карты пористости песчаников пласта D_1 для Туймазинской и Бавлинских структур.

В результате сравнительного анализа полученных данных по плотности нижнекаменноугольных (в основном турнейских) карбонатных пород

структурных карт устанавливается, что плотность карбонатных пород уменьшается на сводах Урмарского, Казакларского, Акташского и Шугурского поднятий от 0,06 до 0,10 г/см³, Сулеево-Ташлиярского и Кирменского — от 0,11 до 0,15 г/см³, Елабужского и Поповского — от 0,16 до 0,20 г/см³. Плотность верхнедевонских (от кыновских до мендымских включительно) карбонатных пород в своде намечающегося в верхнем девоне Кукского поднятия уменьшается на 0,06 г/см³. Отметим также, что анализ распределения плотности в пределах Акташской структуры показал, что на участке относительно крутого северо-западного крыла последней наблюдается несколько большее (0,14—0,20 г/см³) уменьшение плотности нижнеугольных карбонатных пород, нежели на своде поднятия. Наконец, сопоставление между собой карт пористости песчаников пласта Д₁ и структурных карт Туймазинского и Бавлинского поднятий показывает, что максимальные значения пористости песчаников пласта Д₁ соответствуют в первом случае, главным образом, области свода, а во втором — участку крутого крыла. Можно почти не сомневаться в том, что увеличение пористости песчаников пласта Д₁ должно сопровождаться уменьшением их плотности.

Заметим, что приведенные выше числовые данные, характеризующие уменьшение плотности карбонатных пород в сводовых частях поднятий, могут, по-видимому, несколько изменяться в ту или другую сторону в зависимости от числа измеренных образцов. Наибольшим изменениям, в частности, могут подвергнуться рассматриваемые здесь числовые данные для Елабужской, Кирменской и Шугуровской структур, так как данные эти относятся на сравнительно небольшое число измерений.

Тем не менее, совокупность приведенных выше фактов говорит не в пользу существующего в литературе мнения о постоянстве плотностных границ раздела в толще осадочных пород, но подтверждает выдвинутое положение о наличии послышной зональности плотности и других физических свойств. Поэтому логично предположить, что если в разрезе той или иной положительной тектонической структуры II или III порядка, прослеживающейся в ряду горизонтов в толще осадочных пород, имеются значительной мощности карбонатные породы и песчаники с уменьшенной плотностью на своде на участке крутого крыла последней, то на земной поверхности такой структуре должен отвечать локальный минимум силы тяжести, площадное пространство и интенсивность которого будут зависеть от размеров структуры, мощности карбонатных пород и песчаников и дефицита их плотности в районе структуры. Можно, по-видимому, ожидать смещения локального минимума силы тяжести от свода к участку крутого крыла структуры, если максимальное разуплотнение карбонатных пород и песчаников будет иметь место на участке крутого крыла.

Для доказательства предположения о возможной связи локальных минимумов силы тяжести со структурами в толще осадочных пород нами было изведено сопоставление гравитационных и структурных карт по ряду осадочных и промысловых площадей, в пределах которых имеются достаточно хорошо оконтуренные структурные поднятия. В результате выяснилось, что таким относительно крупным структурным поднятиям, как Туймазинское, Бавлинское, Сулеево-Ташлиярское, Бондюжское, и некоторым другим соответствуют локальные минимумы силы тяжести интенсивностью, как правило, не более —2 мгл и приуроченные в основном к сводам структур. Правда, в районе Бондюжской структуры имеется еще второй минимум, относящийся в основном к области намечающегося крутого крыла структуры. В районах развития Пичкасской, Бугровской и Новиковской структур локальные минимумы силы тяжести, интенсивностью от —2 до —4 мгл, смещены, как правило, в сторону наиболее крутого, общего для всех трех структур восточного крыла. Сказанное иллюстрируется отчасти на рис. 1.

Относительные гравитационные минимумы над перечисленными выше структурами на карте аномалий силы тяжести Δg не всегда до-

статочны наглядны, так как они, как правило, осложнены влиянием региональных и соседних местных аномалий. Поэтому нами была произведена локализация аномалий силы тяжести по методу Б. А. Андреева (5) и построены карты для территории Татарской АССР и частично смежных с ней земель. Карта локальных аномалий силы тяжести $\delta\Delta g$, свободных от влияния указанных выше факторов. Выкопировка из последней и приведена на рис. 1.

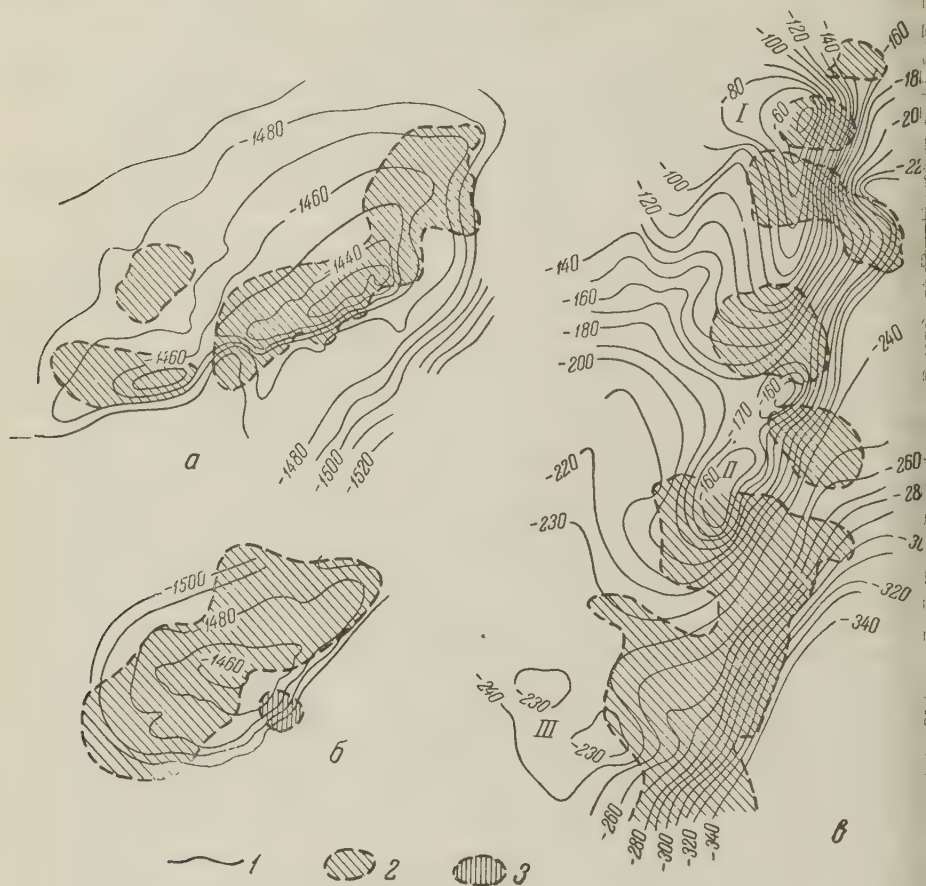


Рис. 1. Структурные карты в совмещении с картами локальных аномалий $\delta\Delta g$: а — Туймазинская структура по кровле пашийских слоев; б — Бавлинская структура по кровле пласта Д₁ верхнего девона; в — Пичкасская (I), Бугровская (II) и Новиковская (III) структуры по маркирующему горизонту швагериновых отложений нижнего перми. 1 — стратонизогипсы, 2 — контуры локальных минимумов силы тяжести $\delta\Delta g$ (интенсивность от —2 до —4 мгл), 3 — контуры локальных максимумов силы тяжести $\delta\Delta g$.

При сопоставлении гравитационных и структурных карт выявилось также, что некоторые относительно крупные структурные поднятия совсем не отмечаются локальными минимумами силы тяжести. К числу последних относятся, в частности, Елабужское и Граханское поднятия. Через районы развития названных структур, под некоторым углом к направлениям осей, проходят совпадающие по простиранию и местоположению полосы гравитационные и магнитные аномалии. Наиболее вероятной причиной этих аномалий следует считать влияние неоднородного состава и строения докембрийского фундамента, что, по-видимому, искажает и затушевывает ожидаемый отрицательный гравитационный эффект от наблюдающихся в толще осадочных пород структурных поднятий. Такова же, по-видимому, природа локальных гравитационных максимумов, наблюдающихся в северной части района развития Пичкасской структуры (см. рис. 1) и располагающихся

хся в пределах зоны магнитного максимума. Очевидно, что с подобными факторами осложняющего влияния состава и строения кристаллического фундамента на аномалии силы тяжести можно встретиться и в других районах развития структур. При этом влиянием неоднородного состава кристаллического фундамента можно объяснить такие гравитационные аномалии, в том числе и локальные, которые сопровождаются совпадающими по местоположению и знаку магнитными аномалиями.

Итак, результаты проведенной нами работы свидетельствуют о том, что карбонатных породах нижнего карбона, а также, по-видимому, и верхнего девона Татарской АССР намечается существование послойной зональности плотности. Можно ожидать, что данное явление будет иметь место в карбонатных и других осадочных породах не только нижнего карбона, но и в пластах осадочных пород как более раннего, так и более позднего геологического возраста, о чем говорят в известной мере результаты исследований Л. Н. Розанова и А. Г. Милешиной, приведенные в упоминавшихся выше работах для Бугурусланского и Саратовского районов. Об этом же говорят более широкие исследования тектонической трещиноватости пород Русской платформы Е. Н. Пермякова⁽⁶⁾. Е. Н. Пермяков и Ю. А. Каравашкина⁽⁷⁾ предложили производить структурное картирование, используя фактор тектонической трещиноватости. О широком развитии тектонической трещиноватости в осадочных породах, в том числе и Русской платформы, пишет Д. В. Наливкин⁽⁸⁾, указывая при этом, что максимальное проявление ее наблюдается в местах перегиба пластов карбонатных пород. Вполне понятно, что увеличение трещиноватости пород будет сопровождаться уменьшением их плотности.

В связи с этим можно предположить, что в районах преимущественного развития карбонатных пород и песчаников существование послойной зональности плотности может быть причиной локальных минимумов силы тяжести над относительно крупными тектоническими структурами. Поэтому гравиразведка с наиболее чувствительными гравиметрами может превратиться в прямой метод поисков подобных поднятий в Татарии и других районах Волго-Уральской области, хотя и следует отметить большую сложность данного вопроса. Сложность прямых поисков структурных поднятий с помощью гравиразведки заключается не только в возможном наличии искажающего влияния других факторов, например неоднородного состава кристаллического фундамента, но и в необходимости изучения вопроса об отделении на гравитационной карте локальных минимумов силы тяжести, обусловленных структурными поднятиями в толще осадочных пород, от локальных минимумов, обусловленных другими причинами. Один из путей, который можно использовать при разрешении данного вопроса, — это комбинирование высокоточной гравиразведки с другими геофизическими методами, и в частности с магниторазведкой. Об этом же говорится и в работе А. Андреева⁽¹⁾. Однако данный вопрос заслуживает специального, более глубокого и тщательного рассмотрения, что выходит за рамки настоящей статьи. Заметим также, что послойная зональность плотности карбонатных пород должна сопровождаться аналогичными изменениями других, в частности упругих, свойств пород и что последнее следовало бы учитывать при производстве сейсмических работ.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
12 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Андреев, Сов. геол., Сборн. 61, 112 (1957). ² Л. Н. Розанов, Прикладн. геофизика, в. 3, 173 (1947). ³ А. Г. Милешина, Геохимич. методы поисков нефти и газа, в. 1, 53 (1953). ⁴ А. И. Криinari, А. Г. Салихов, Изв. АН СССР, Геофиз., № 8, 940 (1956). ⁵ Б. А. Андреев, Разведка недр, № 6, 32 (1948). ⁶ Е. Н. Пермяков, Тектоническая трещиноватость Русской платформы, М., 1949. ⁷ Е. Н. Пермяков, Ю. А. Каравашкина, Бюлл. МОИП, отд. геол., 28, 6, 57 (1953). ⁸ Д. В. Наливкин, Учение о фациях, 1, М.—Л., 1956.

Н. Н. КАРЛОВ

О СОСТАВЕ И СТРАТИГРАФИЧЕСКОМ ЗНАЧЕНИИ РОМАНКОВСКОЙ ФАУНЫ МЛЕКОПИТАЮЩИХ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 28 IV 1959)

Осенью 1957 г. в котловане верхней головы шлюза строящейся плотины Днепродзержинской ГЭС, на правом берегу Днепра, у с. Романково (около 35 км к западу от Днепропетровска), автором и другими лицами были собраны многочисленные остатки четвертичных млекопитающих, среди которых преобладают древний бизон, мамонт и олени; встречены также остатки шерстистого носорога, лошади, хищников и грызунов. Совместно с этими остатками, на многих из которых имеются следы надпилов и расколов диафизов с целью извлечения костного мозга, найдено большое количество кремневых орудий и отщепов, в том числе — архаичные мустьерского типа, ориньякские высокие скребки, верхнепалеолитические ножевидные пластинки, а также несколько примитивных, грубо сделанных орудий из кости и оленьего рога и более 50 проколов из эмалиевых зубов палеогеновых акул.

Дополнительные сборы, произведенные в 1958 и 1959 гг., выявили кроме кремней и остатков животных остатки ископаемого человека, что, естественно, представляет огромный научный интерес, так как первые же сборы позволили установить мустьерскоориньякский характер обнаруженных артефактов и наличие в сопровождающем их фаунистическом комплексе некоторых руководящих форм хозарской фауны, а следовательно — его более древний, чем обычный верхнепалеолитический, облик.

Необходимо отметить, что одновременность и коренное залегание остатков фауны и палеолитических орудий в данном месте доказывают следующие факты: 1. Наличие на их поверхности чрезвычайно прочной защитной корки черного или темно-бурого цвета, в большинстве случаев сильно блестящей в результате золотой полировки; эта корка, представляющая типичный «пустынный лак и загар», имитирует обсидиан и обусловлена образованием на поверхности костей и кремней стойких железисто-марганцевых соединений — под влиянием интенсивной инсоляции в условиях сухого климата перигляциальной зоны. 2. Массовое скопление остеологического материала на сравнительно небольшой площади. 3. Отсутствие следов окатывания кремней и остатков животных водой. 4. Наличие многочисленных целых нижних челюстей и моляров слонов (эти челюсти вообще не перемещаются водой вследствие их большого веса, а зубы слонов даже при недалекой транспортировке их водой неизбежно распадаются на отдельные пластинки). 5. Одинаковая степень фоссилизации костей в «кухонных остатках» и орудиях труда (показатель прокаливания 205—298, в среднем 261,4).

Список млекопитающих, остатки которых до настоящего времени определены в сборах из Романково *, указывает на значительную близость найденной здесь фауны, с одной стороны, к четвертичной фауне низового Поволжья (1-3, 6), а с другой — к четвертичной фауне мустьерской стоянки Старый Кодак (2, 5, 7), находящейся на расстоянии около 9 км к югу от г. Днепропетровска (см. табл. 1).

Как видно в табл. 1, из руководящих хозарских форм в фауне Романково имеется древний длиннорогий бизон, германская разновидность ши-

* Пользуясь случаем, автор выражает здесь свою искреннюю признательность В. В. Богачеву, Н. А. Бурчак-Абрамовичу, А. И. Годиной, В. И. Громовой и В. И. Сви-стуну за помощь в определении фауны.

Сравнение видового состава нижневолжской, романковской
и кодацкой ископаемых маммалиофаун

№№ п.п.	Форма	Низовое Поволжье	Роман- ково	Старый Кодак
Rodentia (грызуны)				
1	<i>Marmota bobas</i> Möll. (байбак)		+	+
2	<i>Marmota</i> sp. (сурок)	+		
3	<i>Arvicola amphibius</i> L. (водяная крыса)			+
4	<i>Citellus rufescens</i> Keys. et Blas. (рыжеватый суслик)		+	
5	<i>Castor fiber</i> L. (речной бобр)	+	+	
6	<i>Castor</i> sp. A (бобр)	+		
7	<i>Castor</i> sp. B (то же, но отличный от формы A)	+		
8	<i>Lepus</i> sp. (заяц)			+
Carnivora (хищники)				
9	<i>Ursus arctos</i> L. (бурый медведь)	+		+
10	<i>Spelaearctos spelaeus</i> Rossm. (пещерный медведь)	+	+	+
11	<i>Spelaearctos spelaeus</i> Rossm. var. <i>rossica</i> Boriss. (южно-русский степной пещерный медведь)	+		
12	<i>Hyaena spelaea</i> Goldf. (пещерная гиена)	+		+
13	<i>Felis leo</i> L. var. <i>spelaea</i> Goldf. (пещерный лев)	+	+	+
14	<i>Gulo gulo</i> L. (посомаха)	+		
15	<i>Canis lupus</i> L. (волк)	+	+	+
16	<i>Canis volgensis</i> M. Pawl. (волжский волк)	+		
17	<i>Canis</i> sp. (красный альпийский волк)			+
18	<i>Vulpes vulpes</i> L. (лисица)	+		+
Arctiodactyla (парнопалые)				
19	<i>Bison priscus</i> Boj. var. <i>longicornis</i> W. Grom. (древний длиннорогий бизон)*	+	+	+
20	<i>Bison priscus</i> Boj. var. <i>deminutus</i> W. Grom. (древний измелчавший бизон)		+	+
21	<i>Bos volgensis</i> W. Grom. (волжский тур)	+		
22	<i>Bos primigenius</i> Boj. (тур или первобытный бык)		+	
23	<i>Ovis</i> sp. или <i>Capra</i> sp. (баран или козел)		+	
24	<i>Saiga tatarica</i> Pall. (сайга)	+		
25	<i>Camelus knoblochi</i> Nehr. (верблюд Кноблоха)*	+		
26	<i>Cervus elaphus</i> L. (благородный олень)	+	+	+
27	<i>Cervus (Megaceros) euryceros</i> Aldr. (широкорогий, или гигантский олень)	+	+	+
28	<i>Cervus (Megaceros) euryceros</i> Aldr. var. <i>germaniae</i> Pohl. (германская разновидность широкого рога оленя)*	+	+	+
29	<i>Cervus (Megaceros) euryceros</i> Aldr. var. <i>hiberniae</i> Ow. (ирландская разновидность широкого рога оленя)			+
30	<i>Capreolus capreolus</i> L. (европейская косуля)		+	+
31	<i>Alces machlis</i> L. (лось)	+	+	
32	<i>Rangifer tarandus</i> L. (северный олень)	+	+	+
Perissodactyla (непарнопалые)				
33	<i>Equus (Equus) caballus</i> L. var. <i>latipes</i> W. Grom. (верхнепалеолитическая разновидность дикой лошади)	+	+	+
34	<i>Equus (Equus) caballus</i> L. var. <i>chosarica</i> W. Grom. (южно-хазарская разновидность дикой лошади)*	+	+	
35	<i>Equus (Equus) caballus</i> L. var. <i>missi</i> M. Pawl. (северо-хазарская разновидность дикой лошади)*	+		
36	<i>Equus (Asinus) hydruntinus</i> Reg. (европейский осел)	+		
37	<i>Equus (Asinus) sp.</i> ; (крупный осел типа кулана)	+	+	
38	<i>Rhinoceros mercki</i> Jaeg. (носорог Мерка)	+		
39	<i>Rhinoceros antiquitatis</i> Blum. s. <i>tichorhinus</i> Fisch. (шерстистый носорог)		+	+
40	<i>Elasmotherium sibiricum</i> Fisch. (эласмотерий)	+		

Таблица 1 (продолжение)

№№ п. п.	Форма	Низовое Поволжье	Роман- ково	Старый Кодак
	Proboscidea (хоботные)			
41	<i>Elephas trogontherii</i> Pohl. (трогонтериевый слон)*	+	+	+
42	<i>Elephas primigenius</i> Blum. s. <i>mammonteus</i> Cuv. (мамонт)	+	+	

Примечания. 1. Звездочкой отмечены руководящие формы хозарского фаунистического комплекса. 2. Кроме вышеуказанных остатков млекопитающих, в Романково найдены фрагменты пластронов речной черепахи *Emys orbicularis* L., отличающейся от современных представителей этого вида более мощным крюком пластрона, и полые кости птиц.

рокорогого оленя, южнохозарская разновидность дикой лошади и трогонтериевый слон, а остальные характерные виды отсутствуют; это позволяет считать романковскую фауну обедневшей хозарской, в которой исчезли

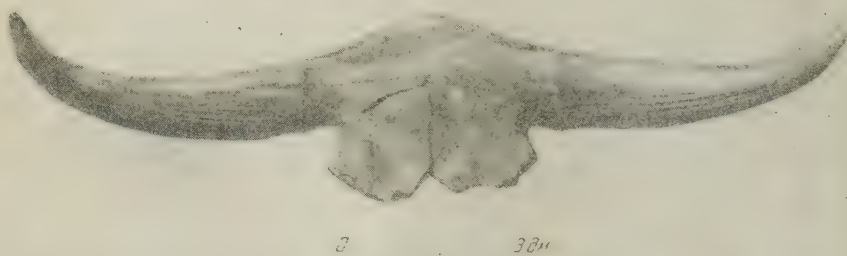


Рис. 1. Череп *Bison prisca* Boj. var. *longicornis* W. Grom. из Романковской палеолитической стоянки, хранящейся в Днепропетровском историческом музее

носорог Мерка, верблюды Кноблеха и некоторые другие млекопитающие, а кроме того появился ряд элементов верхнепалеолитической дикростониковой фауны: мамонт, шерстистый носорог, древний измельчавший бизон, верхнепалеолитическая разновидность дикой лошади, северный олень, ирландская разновидность ширококорогого оленя и др.

Некоторые из обнаруженных в Романково хозарских форм были известны на Украине и ранее; так, например, Н. И. Бурчак-Абрамович, В. И. Громов и И. Г. Пидопличко определили среди «кухонных отбросов» мусьерской стоянки Старый Кодак остатки 7 особей трогонтериевого слона, на основании чего был отмечен необычный древний облик кодацкой фауны ((²), стр. 74), а позже (в 1944 г.) автором был найден в культурном слое той же стоянки фрагмент черепа бизона с базальной частью правого рогового стержня, имеющего обхват основания 408 мм, т. е. принадлежащий var. *longicornis* W. Grom. ((⁵), стр. 53).

Следует отметить, что большинство черепов бизонов, найденных в Романково, относятся к var. *deminutus*, однако среди них имеются также отдельные экземпляры, несомненно относящиеся к var. *longicornis*, что является из большой длины и толщины их стержней. Один из этих черепов хранится в Днепропетровском историческом музее (рис. 1): расстояние между концами рогов по прямой линии у него равно 1360 мм, длина каждого из стержней по кривизне 700 мм, обхват основания правого стержня 410 мм, а левого 425 мм.

Другим важным хозарским элементом рассматриваемой фауны является германская разновидность ширококорогого оленя, остатки которого представлены многочисленными (более 10) хорошо определимыми сравнительно

некрупными рогами с сохранившимся глазным отростком, имеющим характерную лопатовидную форму.

Среди остатков эквид наибольший интерес представляет очень узкая третья фаланга лошади, вполне сходная по размерам и индексам с фалангой *var. chosarica* из хозарских отложений п-о. Тунгус в Поволжье (⁴), стр. 140 и 362), а также тонкие и стройные метаподии, принадлежащие крупному ослу типа кулана, что также может служить указанием на относительно древность фауны. Из остатков трогонтериевого слона в ней имеются коренные зубы с овально-грушевидной формой жевательной поверхности и небольшим (6—7 1/2) числом пластин на 10 см длины зуба; характер этих остатков указывает на поздний тип развития, переходный к мамонту, который представлен в романковской фауне многочисленными зубами, нижними челюстями, ребрами, позвонками, лопатками и фрагментами бивней и трубчатых костей.

Что касается остатков Номо, то из них автор имел возможность ознакомиться с цельной бедренной костью, найденной С. К. Накельским; она сильно фосфоризирована, имеет на поверхности смоляно-черный цвет и покрыта блестящим пустынным лаком, имитирующим обсидиан, как и все остальные кости и кремни, найденные в Романково; при сравнении с *ferug* неандертальцев бросается в глаза длина этой кости при небольшой толщине и массивности диафиза и малом индексе кривизны (меньше 2,5); на этом основании можно заключить, что она принадлежит ископаемому человеку высокого роста с длинными стройными ногами, отличавшими ранних (ориньякских) кроманьонцев *. Не исключена возможность того, что упомянутая бедренная кость принадлежит так называемому «атипичному» палестинскому ископаемому человеку, но, во всяком случае, не классическому и не раннему неандертальцу (⁸).

Остатки млекопитающих и человека с сопровождающими их орудиями труда залегают в перемытой днепровской морене, представляющей разнообразный щебень разнообразных изверженных, метаморфических и осадочных пород, в том числе заведомо экзотических (неокатанные обломки и валунчики рапакиви, базальтов, овручских и шокшинских кварцитов, фтаниита, красного девонского песчаника, протерозойских железистых кварцитов типа «джеспилитов», окремнелых каменноугольных известняков и пр.). Перемытая морена располагается под толщей аллювиальных песков мощностью до 9 м, на неровной поверхности кристаллического цоколя первой (пойменной) террасы Днепра. Так как остатки млекопитающих и ископаемого человека, а равно и орудия его труда найдены в морене днепровского стадиала, они должны быть древнее этой морены, а, следовательно, относятся либо к миндель — риссу, либо к началу рисса, отвечающему трансгрессивной стадии максимального оледенения. Археологическая датировка стоянки Романково на основании типологии орудий и отщепов может быть дана в пределах конца мустье — начала ориньяка с резко выраженными мустьерскими традициями. Таким образом, романковская олени-мамонто-бизоновая фауна характеризуется как поздний миндель — рисс или самый ранний рисс, на рубеже между средним и верхним палеолитом.

Поступило
29 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. И. Б е л я е в а, Тр. Комис. по изуч. четверт. периода, 4 (1935). ² В. И. Г р о м о в, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 64 (1948). ³ В. И. Г р о м о в а, Тр. Комисс. по изуч. четверт. периода, 2 (1932). ⁴ В. И. Г р о м о в а, Тр. Палеонтол. инст. АН СССР, 12, в. 1 (1949). ⁵ Н. Н. К а р л о в, Бюлл. Комисс. по изуч. четверт. периода, № 17 (1953). ⁶ М. В. П а в л о в а, Тр. Комисс. по изуч. четверт. периода, 3, в. 1 (1933). ⁷ И. Г. П и д о п л и ч к о, Природа, № 6 (1936). ⁸ А. T h o m a, Anthropologie, 62, № 1—2 (1958).

* Принадлежность ископаемого романковского человека к сапиентному типу подтверждается сделанной летом 1959 г. В. И. Свистуном находкой плечевой кости юноши или девушки (?) с тонким диафизом; эта кость найдена в том же котловане, где ранее была найдена бедренная.

Ф. С. МОИСЕЕНКО

О ЗНАЧЕНИИ МАЛЫХ ГРАВИТАЦИОННЫХ АНОМАЛИЙ ДЛЯ ПОИСКОВ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В ЦЕНТРАЛЬНОМ КАЗАХСТАНЕ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 20 II 1959)

На территории Центрального Казахстана уже сейчас известно около трехсот вольфрамовых, молибденовых и вольфрамово-молибденовых месторождений и рудопроявлений. Подавляющее большинство их располагается в юго-восточной части названного региона. Среди них есть и рудопроявления, в которых полезный компонент составляет лишь минералогическую ценность, и месторождения, уникальные по своим запасам (Верхнее Кайракты) ⁽³⁾. Это по преимуществу кварцевожилые и кварцевожилно-грейзеновые месторождения (Верхнее Кайракты, Акмая, Жанет, Саран и др.). Они представляют собой штокверковые жиллообразные или пластообразные тела ^(6,7), залегающие в осадочных породах силура (Верхнее Кайракты) и среднего палеозоя (Акмая), в эффузивах верхнего и среднего палеозоя (Жанет, Июльское, Байназар), в интрузивных породах (Акчатау, Саран). Реже встречаются крупные скарновые (Батыстау) и вторичнокварцитовые (Толагай) месторождения. Первые приурочены обычно к среднепалеозойским карбонатно-терригенным и реже осадочно-вулканогенным толщам и располагаются в непосредственной близости от гранитных интрузий ⁽²⁾. Вторые представляют собой массивы вторичных кварцитов верхнепалеозойского возраста, содержащих тонкую вкрапленность молибденита и других минералов.

По отношению к интрузиям редкометальные месторождения данного района составляют три группы. Одни из них приурочены к хорошо вскрытым интрузивным массивам (Акчатау, Батыстау, Саран), другие могут связываться с частично вскрытыми или предполагаемыми по жильным дериватам гранитными интрузиями (Байназар, Жанет, Толагай, Июльское), третьи связываются с гипотетическими нескрытыми массивами гранитов (Верхнее Кайракты). В первых двух случаях наблюдается, а в третьем — предполагается лейкократовый или аляскитовый ультракислый состав предположительно рудоматеринских интрузий. Редкометальное оруденение в юго-восточной части Центрального Казахстана связывается, таким образом, с породами наименьшей плотности (2,6 г/см³), из числа палеозойских пород.

Автором, совместно с М. М. Розенблатом и П. В. Дмитриевым, был произведен анализ пространственного соотношения крупных редкометальных месторождений с аномалиями силы тяжести, зафиксированными при гравиметрической съемке масштаба 1 : 500000. Результаты анализа следующие.

1. Молибденово-вольфрамовое месторождение Акчатау, рудные тела которого располагаются в гранитах, прорывающих песчаниково-сланцевые отложения силура и нижнего карбона, приурочено к локальной отрицательной аномалии интенсивностью в 10—15 мгл (рис. 1а). Эта аномалия превосходит по площади акчатаускую интрузию и сама выделяется на фоне крупной отрицательной аномалии.

2. Молибденовый штокверк Жанет залегает в толще кислых эффузивов верхнепалеозойского возраста, интродуцируемых лейкократовыми гранитами, выходы которых наблюдаются к востоку от месторождения. Как видно из рис. 1б, данное месторождение также располагается в районе небольшой отрицательной аномалии, минимум которой приходится на видимую часть интрузии. Эта аномалия приурочена к крупной аномалии значительно большей интенсивности.

3. Месторождения Байназар и Батыстау, первое из которых залегает в вулканогенных породах намюра, а второе — в осадочно-вулканогенной

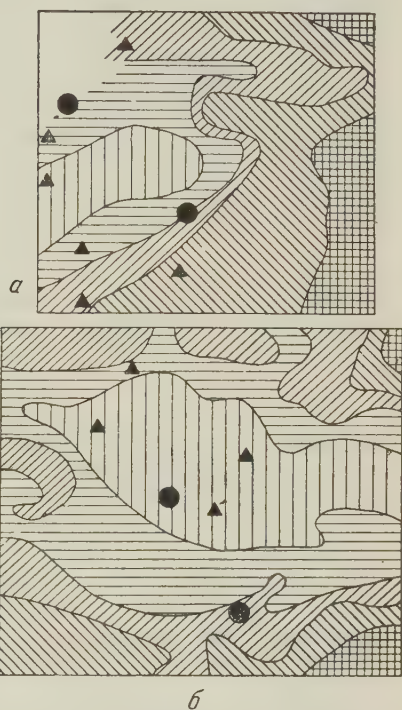
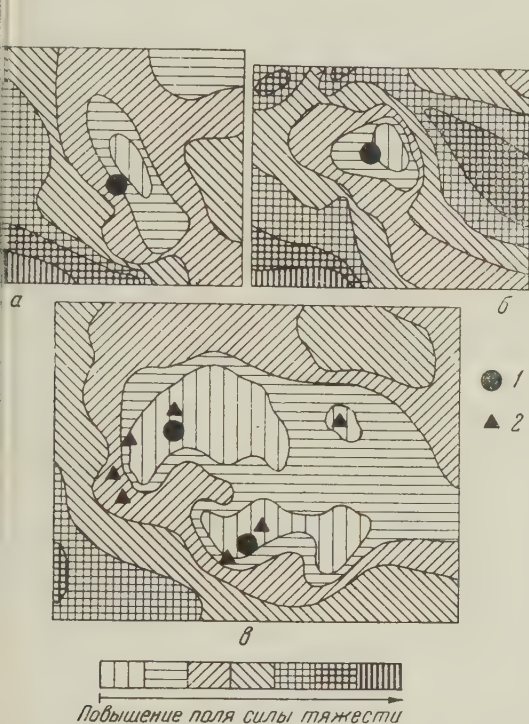


Рис. 1. Схемы аномалий силы тяжести в районах месторождений Акчатау (а), Жанет (б), Байназар и Батыстау (в). 1 — месторождения, 2 — рудопровяления

Рис. 2. Схемы аномалий силы тяжести в районах месторождений Акмая, Верхнее Кайракты (а), Саран и Июльское (б). Обозначения те же, что на рис. 1

толще среднего палеозоя (7), располагаются вблизи выходов лейкократовых и аляскитовых гранитов, являющихся составной частью сложного, так называемого Байназарского интрузивного кольца, открытого Г. И. Бедровым. Оба месторождения обнаруживают отчетливую приуроченность к локальным минимумам силы тяжести, усложняющим более крупную отрицательную аномалию (рис. 1 в).

4. Крупнейшее редкометальное штокверковое месторождение Верхнее Кайракты, залегающее в песчаниках и сланцах силура, на значительном удалении от вскрытых эрозией интрузий, и месторождение Акмая, приуроченное к осадочной толще верхнего девона — нижнего карбона (рис. 2а), месторождения Саран и Июльское, одно из которых расположено в небольшом теле гранодиорит-порфиров, прорывающих среднекаменноугольные эффузивы, а другое — в гранофировых аплит-порфирах и девонских эффузивах (8), также тяготеют к отрицательным аномалиям (рис. 2б).

5. Вторично-кварцитовое молибденовое месторождение Толагай также приурочено к локальной отрицательной аномалии, хотя непосредственно оно и лежит в районе повышенной аномалии еще более высокого порядка (рис. 3).

Характерно, что при более детальных работах было установлено наличие подобной аномалии и на месторождении Верхнее Кайракты, что было отмечено И. П. Беневоленским.

В общем все известные наиболее крупные в исследованном районе вольфрамовые и молибденовые месторождения лежат в пределах локальных отрицательных аномалий. Поскольку последние во всех приведенных случаях не могут быть объяснены гравитационным эффектом стратифицированных пород,

они могут рассматриваться как указание либо на наличие интрузивных куполов, местами частично вскрытых, либо на утолщение гранитных массивов в районах редкометальных месторождений. Часто, очевидно, имеет место и то и другое.

Как бы исключением из правила является Июльское месторождение, лежащее за пределами четко выраженной отрицательной аномалии. Однако при количественной интерпретации аномального поля и здесь установлено куполовидное (гребневидное?) строение гранитного массива (рис. 4).

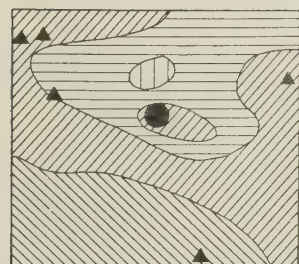


Рис. 3. Схема аномалий силы тяжести в районе месторождения Толагай. Обозначения те же, что на рис. 1

Данные гравиразведки, таким образом, подтверждают используемое в практике поисков редкометальных месторождений (4) известное положение В. Эммонса (8) о преимущественной концентрации рудных месторождений в районе интрузивных куполов, гребней и т. п. Они позволяют также согласиться с мнением П. Н. Кропоткина (1) о правильности идеи связи оруденения непосредственно с гранитными интрузиями, а не с гипотетическими более глубинными источниками.

Аномалии, аналогичные таковым в районах крупных месторождений, наблюдаются и там, где заслуживающие внимания месторождения, несмотря на детальные поиски, не обнаружены. Таковы Шалтасская и Южно-Аксоранская аномалии. Отсутствие крупных месторождений в районе их становится понятным, если учесть, что купольная часть фиксируемых ими гранитных интрузий почти полностью денудирована.

Закономерная приуроченность крупных редкометальных месторождений к локальным отрицательным аномалиям может быть использована до известной степени при оценке перспективности рудопроявлений и ореолов рассеяния вольфрама и молибдена. Очевидно, наиболее перспективными будут являться те из них, которые тяготеют к локальным минимумам силы тяжести. Однако само по себе наличие отрицательных аномалий, как и (в более редких случаях) отсутствие их, не является еще критерием для оценки перспективности рудопроявления. Важнейшей предпосылкой эффективного использования гравиметрических данных для указанной цели является правильное геологическое истолкование наблюдаемого поля силы тяжести, максимально верная расшифровка на основании геофизических и всего комплекса геологических данных глубинного строения исследуемого участка. К числу наиболее перспективных при этом могут быть отнесены участки, характеризующиеся куполовидной формой кровли частично вскрытого или нескрытого интрузива.

Методика производства гравиметрических работ для изучения строения рудоносных участков представляется следующей. Через участок рудопроявления или ореола рассеяния проходятся 2—3 пересекающихся («звездочкой») профиля с расстоянием между точками в 1—2 км. Длина профиля,

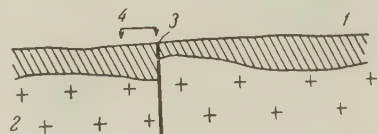


Рис. 4. Схематический разрез района месторождения Июльское по данным интерпретации гравиметрического профиля. 1 — вмещающие породы, 2 — граниты, 3 — разлом, 4 — участок месторождения

судя по размерам рассмотренных выше аномалий (5×20 ; 10×10 и 20×15 км), должна быть не менее 10—30 км. Наблюденные кривые Δg интерпретируются (со строгим учетом геологических данных!) и на основании полученных результатов делаются соответствующие выводы.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
11 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. Н. Кропоткин, Сов. геол., сборн. 58 (1957). ² Л. А. Мирошников, Изв. АН КазССР, сер. геол., в. 20 (1955). ³ К. И. Сатпаев, Изв. АН КазССР, сер. геол., в. 4 (1957). ⁴ В. И. Смирнов, Геологические основы поисков и разведок рудных месторождений, М., 1954. ⁵ В. В. Степанов, Изв. АН КазССР, сер. геол., в. 4 (1957). ⁶ Г. Н. Щерба, Изв. АН КазССР, сер. геол., в. 23 (1956). ⁷ Г. Н. Щерба, Изв. АН КазССР, сер. геол., в. 4 (1958). ⁸ В. Эммонс, Отношение металлоносных жильных систем к массивам изверженных пород, М.—Л., 1933.

А. А. НИКОНОВ и Р. М. ЛЕБЕДЕВА

К ИСТОРИИ ПОЗДНЕЛЕДНИКОВЫХ ЛАНДШАФТОВ МАТЕРИКОВОЙ ЧАСТИ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 12 V 1959)

При изучении ранних этапов сокращения ледникового покрова и следующих за ним ландшафтов воссоздание развития растительности и климата дает ключ к установлению последовательности явлений, их периодизации и хронологии. Между тем, развитию растительности и климата Кольского полуострова в позднеледниковое время до сих пор уделялось недостаточно внимания (^{1-3, 5}).

Новый материал, собранный в западной материковой части Кольского полуострова, не укладывается целиком в рамки существующих схем позднеледникового развития региона. В этом отношении интересен и показателен разрез позднеледниковых отложений на берегу р. Лотты, в 50 км от устья. Разрез составлен по трем хорошо сопоставляемым расчисткам, удаленным друг от друга на 50—80 м, и может считаться опорным (рис. 1 и 2).

Стратиграфическая последовательность напластования снизу вверх такова (подошва обнажения находится на абсолютной высоте около 70 м):

Песок мелкозернистый, с мелкой параллельной горизонтальной слоистостью, переходит по простиранию в ленточную супесь. Мощность песка 1,5 м; вверх по разрезу песок без четкой границы сменяется серовато-синей пластичной ленточной глиной мощностью 0,5 м. Залегающая выше глина, зеленовато-коричневого цвета с параллельной более грубой слоистостью, в свою очередь, перекрывается серым суглинком с прослоями супеси и тонкозернистого песка. Общая мощность верхних глин и суглинков около 4 м.

От серого суглинка четкой границей отделяется вышележащая толща, в которой слои темно-серого тонкозернистого отмытого песка чередуются со слоями коричневатого глинистого песка и супеси. Верхи этой толщи вскрыты шурфом на другом берегу реки, так что общую мощность ее можно оценивать не менее чем в 6—8 м.

Следовательно, по текстурно-литологическим признакам выделяются две толщи. Нижняя из них отражает последовательное углубление приледникового бассейна (удаление береговой области сноса), его стабильное существование и последующее обмеление одновременно с потерей черт приледникового режима. Верхняя толща характеризует неглубокий бассейн с усиленным поступлением песчаного материала и спокойными условиями его накопления.

Проведенное Е. А. Черемисиновой изучение диатомовых подтверждает такое деление разреза и дополняет характеристику бассейнов и окружающих условий. Несмотря на небогатый в целом видовой состав диатомовых и преимущественно единичную и редкую их встречаемость, все же показательное почти полное отсутствие диатомовых в нижних песках и ленточных супесях, относительное уменьшение их в середине нижней толщи, общее увеличение вверх по разрезу в верхних песках и исчезновение в самом верху этих песков.

В низах нижней толщи резко преобладают пресноводные формы (обрастания и донные), выше увеличиваются и достигают максимума солоноводные и морские, в верхних частях толщи они уступают пресноводным. В самом низу верхней толщи отмечается увеличение солоноводных и морских и даль-

нейшее явное преобладание эвригалинных солоноводных видов морской литорали. В самых верхах ее господствуют пресноводные формы.

Комплекс диатомовых в глинистой толще характеризует мелководный, холодноводный бассейн Портландия. Осолонение бассейна началось еще в то время, когда на этом участке он был приледниковым (готигляциальным), и постепенно усиливалось здесь по мере удаления краев ледникового покрова. Преобладание пресноводных форм в сером суглинке можно объяснить последующим обмелением бассейна (регрессия Литорина океаническая).

Диатомовые верхней песчаной толщи характеризуют неглубокие (0—40 м) участки бассейна Фолас. Опреснение его не было сильным вследствие уменьшения притока талых вод. Лишь при отступании моря Фолас в его прибрежных частях, видимо, господствовал пресноводный режим.

На спорово-пыльцевой диаграмме выделяются три спектра, первый из которых относится к нижним пескам и части глинистой толщи, второй — к верхней половине глин и низам суглинков, третий — к верхам суглинков и верхним пескам. Выделенные спектры соответствуют, по-видимому, трем фазам развития растительности.

В первую фазу, судя по соотношению пыльцы и спор (60—70 % пыльцы древесных растений), уже существовала древесная растительность. Преобладали разреженные березовые леса из *Betula pubescens* Ehrh., *B. verrucosa* Ehrh. с подлеском из карликовой березки (*Betula nana* L.) с участием в травяном покрове лесных и лесотундровых видов плаунов *Lycopodium appressum* Petr., *L. clavatum* L., *L. complanatum* L., *L. selago* L., *Selaginella selaginoides* (L.) Link. Наряду с березняками имелись открытые пространства с зарослями карликовой березки, травяно-мохово-кустарничковым покровом из *Bryales*, *Polypodiaceae*, *Cypearceae* и разнотравья. Особенностью спектра является присутствие в травяное полей (до 48 % пыльцы), среди которой определены виды *Artemisia Tilesii* Ldb., *A. borealis* L.

Подобная растительность лесотундрового типа могла существовать в условиях субарктического климата, более сухого и холодного, чем современный на данной территории.

Во вторую фазу облик растительности изменился. Светлые березовые леса уступили место травяно-мохово-кустарничковым ассоциациям. Участие древовидной березы в лесах уменьшилось, появились сосна (до 54 % пыльцы) и ель (6 % пыльцы). В напочвенном покрове вересковые и осоки (до 40 % пыльцы) вытеснили польни и маревые. Возросла также роль *Filicales*, *Sphagnales*, *Lycopodium*. Смена растительности, вероятно, явилась следствием похолодания и увлажнения климата.

Во время накопления верхней части глин и песков растительность вступила в третью фазу развития. Березовые леса снова покрыли почти всю территорию (до 96 % пыльцы березы, в том числе 50—60 % пыльцы древо-

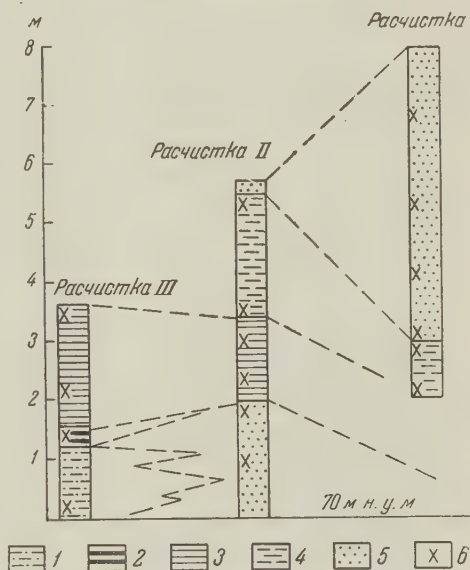


Рис. 1. Сопоставление стратиграфических колоннок позднеледниковых отложений (по трем расчисткам обнажения № 703 в 50 км вверх по течению от устья р. Лотты). 1 — супесь с ленточноподобной слоистостью, 2 — ленточная глина, 3 — глина зеленовато-коричневая, горизонтальнослоистая, 4 — суглинок серый, 5 — пески мелко- и тонкозернистые, 6 — места взятия образцов на спорово-пыльцевой и диатомовый анализы

видной березы). Густота их постепенно увеличивалась. В травяном покрове преобладали то вересковые, то злаки, папоротники и зеленые мхи. Характерно увеличение количества лесных и лесотундровых видов *Pirola rotundifolia* L., *Lycopodium appressum*, *L. clavatum*, *L. selago*. Ерники, как и в ранние фазы, занимали возвышенные участки на водоразделах.

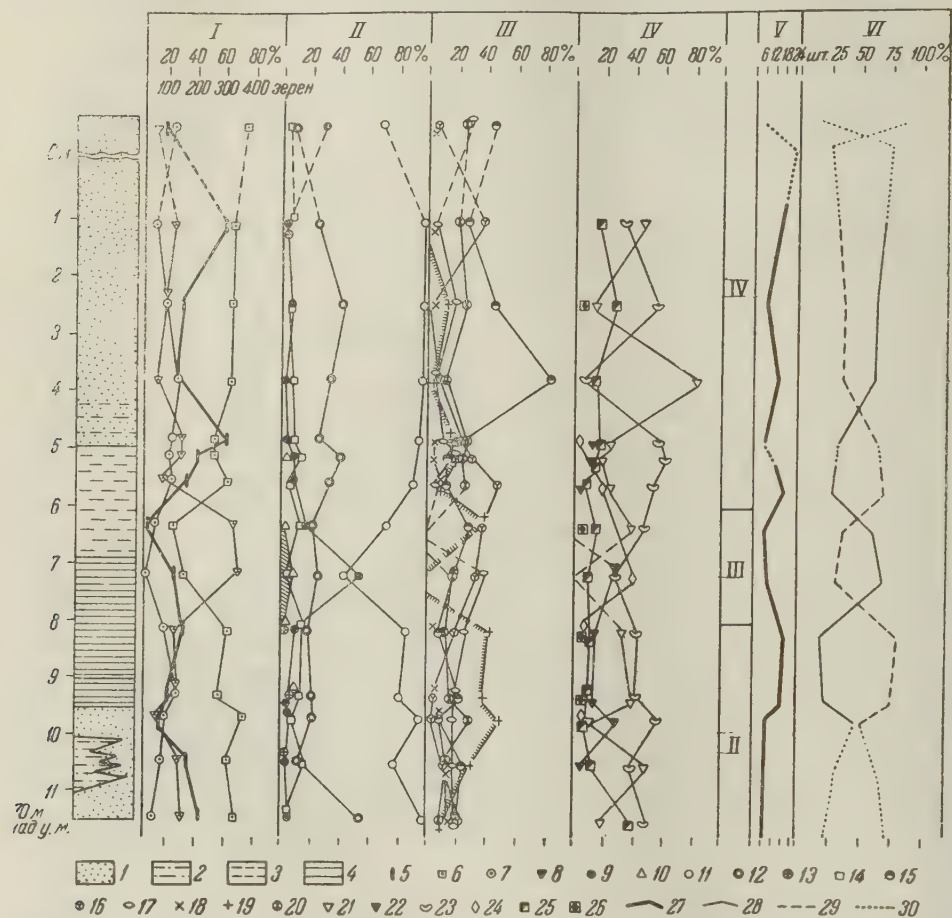


Рис. 2. Сводная спорово-пыльцевая и диатомовая диаграмма позднеледниковых отложений (по трем расчисткам обнажения № 703 в 50 км вверх по течению от устья р. Лотты) 1 — пески мелко- и тонкозернистые, 2 — супесь ленточноподобная, 3 — суглинок серый, 4 — глина зеленовато-коричневая; 5—8 — общий состав пыльцы и спор: 5 — общее количество пыльцы и спор на препарат, 6 — пыльца древесных растений, 7 — пыльца кустарниковых и травянистых растений, 8 — споры; 9—14 — состав пыльцы древесных растений: 9 — *Pinus*, 10 — *Picea*, 11 — *Betula* (общее количество), 12 — *Betula pana* L., 13 — *Salix*, 14 — *Alnus*; 15—20 — состав пыльцы травянистых и кустарниковых растений: 15 — *Gramineae*, 16 — *Ericaceae*, 17 — *Cyperaceae*, 18 — *Chenopodiaceae*, 19 — *Artemisia*, 20 — разнотравье; 21—26 — состав спор: 21 — *Bryales*, 22 — *Sphagnales*, 23 — *Polypodiaceae*, 24 — *Filicales*, 25 — *Lycopodium*, 26 — *Selaginella selaginoides* (L.) Link.; 27 — общее количество диатомовых; 28, 29 — состав диатомовых: 28 — солоноводные и морские виды; 29 — пресноводные и пресноводно-солоноватоводные виды; 30 — условные отрезки кривых

Увеличение облесенности территории свидетельствует о повышении температур, а наличие карликовой березы — о сохранении субарктических черт климата.

В изученном разрезе, несомненно, отражены ранние стадии позднеледникового развития водных бассейнов и ландшафтов прилегающей территории.

Тщательное сравнение полученных пыльцевых спектров с материалами по прибалтийским территориям (4, 6-11) показывает, что общий ход разви-

тия растительности и климата в бассейне Балтики и в изученном районе сходны. И там и здесь в позднеледниковых осадках зафиксирован переход от тундровой растительности к более теплолюбивой лесотундровой. В эту фазу одновременно с березовым редколесьем развивались более ксерофитные тундровые формации с участием полевой и маревых, а понижения были заболочены. Затем леса были вытеснены тундровой растительностью, которая в следующую фазу снова уступила место березовым лесам со все возрастающей плотностью древостоя.

В Южной Балтике во всех фазах отмечается примесь сосны, а в фазы улучшения — и теплолюбивых растений, что отражает естественные широтные климатические различия. Судя по растительности, климатические изменения во время исчезновения материкового льда на Кольском полуострове были не столь резки, как в Южной Балтике.

Хорошее совпадение хода развития растительности и климата по пыльцевым спектрам (с учетом широтных различий) дает возможность делать следующие сопоставления. Первая из выделенных фаз может быть сопоставлена со II зоной истории европейских лесов (аллерод), вторая — с III зоной (молодой дриас), а третья — с IV зоной (добореальное время).

Следовательно, приходится считать, что прилежащие территории начали освобождаться ото льда уже в течение древнего дриаса. Древний тундровый ландшафт отражен лишь в самых нижних частях разреза. Во время, соответствующее аллероду (в Южной и Западной Скандинавии 10800—11800 лет назад), материковый лед на западе Кольского полуострова под влиянием улучшившихся климатических условий (появление субарктических светлых березовых лесов с открытыми болотистыми и тундровыми пространствами) сокращался более интенсивно. В это время Туломо-Нотозерско-Лоттинская депрессия затоплялась морем Портландия, которое вблизи массива льда имело характер приледникового бассейна.

Затем климатические условия временно снова стали более суровыми (распространение тундровых ландшафтов), таяние льда сократилось, наступила регрессия Литорина океаническая.

Последующее улучшение климата в добореальное время (возврат и усиление березовых лесов) сопровождалось началом трансгрессии Фолас. Трансгрессия продолжалась при дальнейшем улучшении климата в борееальное время (сосновые леса). Материковый лед окончательно исчез на окружающей территории, влияние талых вод было ничтожно, воды трансгрессии Фолас были солеными.

Полученные данные позволяют считать, что последовательность и время развития ландшафтов в тяготеющих к Баренцеву морю областях были весьма близки с таковыми в Балтике. Это вполне согласуется с представлениями Хииппе и Аарио^(8, 5) о существовании вдоль восточного края Скандинавского ледникового покрова меридиональной зональности и сходстве истории растительности северной и юго-восточной Финляндии в позднеледниковье. Отмеченные различия связаны с разным широтным положением, более ранним (во всяком случае до аллерода) омертвением и более медленным исчезновением ледникового покрова на севере.

Кольский филиал им. С. М. Кирова
Академии наук СССР

Поступило
12 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. И. Горецкий, Пробл. физ. геогр., **10**, 55 (1941). ² К. В. Зворыкин, Матер. по палеогеогр., **1**, 27 (1954). ³ М. А. Лаврова, Изв. Всесоюз. геогр. общ., **79**, № 1 (1947). ⁴ Г. Н. Лисицина, Ледниковый период на территории Европейск. части СССР и Сибири, М., 1959, стр. 13. ⁵ L. Aario, Ann. bot. Soc. «Vanamo», **19**, 1 (1943). ⁶ J. Donner, Bull. Commiss. geol. Finlande, **154** (1951). ⁷ V. Gudelis, M. Kabailiene, Lietuvos TSR Mokslu Akad. geol. ir geogr. inst. Moksliniai Pranešimai, geol. ir geogr., **6**, 105 (1958). ⁸ Е. Нуппă, Bull. Commiss. geol. Finlande, **115**, 401 (1936). ⁹ Е. Нуппă, Geol. Rundschau, **32**, 4—5 (1941). ¹⁰ К. Канерва, Ann. Acad. Sci. Fenn., ser. A, **111**, 1, 46 (1956). ¹¹ К. Мөлдєр, K. Viikkala, V. Valovirta, Bull. Commiss. geol. Finlande., **178**, 1 (1957).

М. Г. РАВИЧ

**КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ГЕОЛОГИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ
ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ГОР НА ЗЕМЛЕ КОРОЛЕВЫ МОД
В ВОСТОЧНОЙ АНТАРКТИДЕ**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 20 V 1959)

В феврале 1959 г. группа сотрудников Института геологии Арктики исследовала восточную часть гор на Земле Королевы Мод между $9^{\circ}25'$ и $18^{\circ}37'$ в. д. и 71 — 72° ю. ш. на протяжении 330 км, а также оазис Ширмахера, находящийся в месте сочленения материкового и шельфового ледников. Указанные горы расположены в 150—300 км, а оазис — в 80 км к югу от новой Советской научной станции, созданной в начале марта 1959 г. на шельфовом леднике Лазарева в пункте $69^{\circ}58'$ ю. ш., $12^{\circ}54'$ в. д. Горы на Земле Королевы Мод являются одной из самых крупных горных систем Восточной Антарктиды и простираются в широтном направлении почти на 1000 км: от 19° в. д. до 7° з. д. Только в западной их части в 1951—1952 гг. работал Э. Рутс ⁽¹⁾, тогда как восточная и центральная части гор до наших работ оставались никем не исследованными.

Настоящая статья написана по полевым материалам, собранным главным образом автором, а также Л. В. Климовым и Д. С. Соловьевым.

Коренной рельеф обследованного района образован преимущественно сильно эродированными скалистыми глыбовыми горами, ограниченными глубокими разломами. Вдоль разломов отдельные блоки земной коры приподняты на несколько километров, образуя горсты, тогда как другие блоки опущены и имеют характер депрессий, заполненных ледниками. Вершины гор поднимаются над ледниковым щитом от нескольких сотен до 2000 м с абсолютными высотами до 3500 м. Совершенно иной облик характерен для оазиса Ширмахера, образованного группами невысоких (50—100 м) сопков, разобщенных широкими котловинами, на дне которых расположены неглубокие озера. Между глыбовыми горами и оазисом встречаются нунатаки — отдельные скалистые сопки, возвышающиеся на 50—300 м над поверхностью ледяного щита. Цепочки таких нунатаков распространены в восточной части района, где они, вероятно, являются наиболее высокими вершинами погребенных под льдом глыбовых хребтов.

В геологическом строении гор Земли Королевы Мод принимают участие главным образом разнообразные гнейсы и кристаллические сланцы глубокой гранулитовой фации регионального метаморфизма. В целом они довольно слабо мигматизированы, но местами содержат многочисленные согласные и реже секущие жилы различных пегматитов, лейкократовых гранитов и аплитов. Подавляющее большинство гнейсов и кристаллических сланцев заметно катаклазировано, а иногда и молонитизировано с образованием брекчий, порфирокластических пород и реже типичных милонитов. Все эти породы, вероятно, относятся к раннему докембрию — по аналогии с другими лучше изученными районами Восточной Антарктиды, где кристаллические сланцы и гнейсы слагают кристаллический фундамент Восточно-Антарктической платформы. В отдельных пунктах района обнаружены, по-видимому, более молодые, чем гнейсы, массивы порфиroidных гранитоидов и сопутствующие им жилы разнообразных мелкозернистых гранитоидов. Местами встречаются одиночные дайки долеритов.

В составе обильных четвертичных моренных отложений значительно преобладают валуны и обломки порфировидных гранитоидов и их жильных фаций, а также — гнейсов и кристаллических сланцев. Довольно редко отмечаются валуны долеритов и обломки метаморфизованных зеленых сланцев.

Среди кристаллических сланцев и гнейсов можно выделить по крайней мере пять наиболее распространенных групп: 1) пироксеновые кристаллические сланцы и плагиогнейсы; 2) гранато-биотитовые и реже гранато-силлиманито-биотитовые гнейсы; 3) гранулиты с пироксеном либо гранатом; 4) амфиболиты; 5) мраморы, кальцифиры и диопсидовые породы.

Пироксеновые гнейсы и кристаллические сланцы преобладают в районе наших исследований. Нередко они слагают толщи мощностью в несколько километров. Лишь местами пироксеновые гнейсы переслаиваются с гранато-биотитовыми гнейсами, а вообще образуют довольно однородные пачки слегка фельдшпатизированных и заметно биотитизированных пород. Большинство сопок оазиса Ширмахера сложены биотитизированными пироксеновыми гнейсами. В них встречаются разорванные и раздробленные, вместе с гнейсами, жилы мелкозернистого пегматита. Местами пачки гнейсов пронизаны тонкими ветвящимися прожилками кварца, не имеющими строгой ориентировки, но чаще согласными со сланцеватостью пород. В этих гнейсах обнаружены полосы небольших линз почти массивных пироксен-плагиоклазовых пород, которые могли быть дайками основных магматических пород, впоследствии метаморфизованных и растащенных при катаклазе. На восточных окраинах района пироксеновые гнейсы, как правило, переслаиваются с гранулитами. Там они собраны в мелкие крутые складки, разорванные небольшими сбросами и сдвигами, вдоль которых образуются зеркала скольжения с корочками черных милонитов. В гнейсах обильны слои и полосы будин кальцифиров и диопсид-скаполитовых пород, а также согласные тела амфиболитов. Типичные гиперстеновые гнейсы встречены на крайнем западе обследованного района. Они слабо мигматизированы лейкократовым гранитом и пересекаются мощной жилой зонального биотитового пегматита. В центре района изучена весьма своеобразная толща сильно катаклазированных двупироксеновых кристаллических сланцев со слоями более массивных пироксен-плагиоклазовых пород с реликтами офитовых структур. Характер залегания последних указывает на их принадлежность к согласным основным интрузиям. Среди упомянутых кристаллических сланцев залегают сравнительно маломощные пачки гранатовых гнейсов, гранулитов и очковых гнейсов, заметно мигматизированных,

Гранато-биотитовые и близкие к ним по составу силлиманитовые, кордиеритовые и другие гнейсы образуют самостоятельные пачки мощностью лишь в несколько сотен метров. Больше всего они развиты на флангах обследованного района, тогда как в других местах переслаиваются с пироксеновыми гнейсами. На крайнем западном участке наших исследований встречены многочисленные скалистые выходы раздробленных гранатовых и гранато-биотитовых гнейсов, нередко с силлиманитом и кордиеритом. Пачки гнейсов имеют вертикальное залегание и простираются в субширотном направлении. Они ограничены частыми зеркалами скольжения. В катаклазированных гнейсах залегают довольно обильные раздробленные пегматитовые жилы с крупными кристаллами полевого шпата, переполненными тонкими вросками кварца. Эти жилы содержат небольшие пластины биотита и чешуйки графита. В этих же гнейсах встречаются две системы секущих жил гранитоидов. Более древние жилы характеризуются крутым залеганием и сложены гранодиоритами. Более молодые жилы сложены биотитовыми гранитами и залегают весьма полого (угол падения до 10°) на равных интервалах друг от друга. В одном случае в гранатовых гнейсах обнаружена дайка граносиенит-порфира мощностью 2 м,

которая рассекает все описанные выше породы. Возможно, эта дайка принадлежит весьма молодым жильным образованиям, не связанным даже с упомянутыми массивами порфировидных гранитоидов. В крайнем восточном пункте наших исследований — на горе Желанной — биотито-гранатовые гнейсы переслаиваются с гранулитами и отдельными согласными телами (до 3 м мощности) более массивных амфиболитов. В этой пачке весьма обильны полосы будин кальцифиров и диопсидовых пород.

Г р а н у л и т ы не имеют такого широкого распространения как гнейсы, но встречаются почти повсеместно. Гранулиты отличаются от гнейсов значительно более лейкократовым составом. Цветные минералы в них равномерно рассеяны по всей породе или же образуют оторочки вокруг порфиробласт полевого шпата, заключенных среди богатой кварцем основной массы.

А м ф и б о л и т ы не образуют самостоятельных пачек пород. Наибольшее развитие они имеют на нунатаках к югу от оазиса Ширмахера, где слои амфиболитов (10—15 м мощности) переслаиваются с гранатовыми и гранато-силлиманито-биотитовыми гнейсами. Чаще же амфиболиты образуют будинированные согласные тела, иногда дайкоподобные; в большинстве своем они, по-видимому, являются породами первичномагматическими. В этом отношении особенно характерны дайкоподобные тела амфиболитов 1—2 м мощности, встреченные среди гнейсов в оазисе. Здесь отмечается две системы взаимно перпендикулярных даек, разбитых на мелкие блоки, погруженные во вмещающие породы; при этом на границе амфиболитовых блоков с вмещающими гнейсами обильны тонкие пегматитовые и аплитовые жилки.

М р а м о р ы, **к а л ь ц и ф и р ы** и **д и о п с и д о в ы е** **п о р о д ы**, являясь специфическими продуктами регионального метаморфизма и метасоматоза карбонатных осадков, имеют широкое распространение среди гнейсов. Чаще всего они образуют согласные с гнейсами полосы шаровидных или линзовидных будин, прослеживаемые по простиранию на сотни метров при мощности от 0,5 до 15 м, чаще всего 1—2 м.

Среди пироксеновых гнейсов часто встречаются полосы будин кальцифиров с гумитом или согласные жилы крупнозернистых диопсид-скаполитовых пород, содержащих сеть прожилков мелкочешуйчатого флогопита. Мощность жил колеблется в пределах 1—2 м, а по простиранию они прослеживаются на десятки метров. Гнейсы собраны в крутые складки, хаотически разорванные. Вместе с гнейсами раздроблены и растащены на мелкие глыбы пегматитовые жилы. Среди оборванных слоев гнейсов зажаты шаровидные будины кальцифиров и диопсидовых пород. Кальцифиры содержат гумит, флогопит, диопсид, амфибол и скаполит. Иногда последних трех минералов так много, что образуются диопсид-амфиболовые или диопсид-скаполитовые породы. На горе Желанной в гранулитах постоянно прослеживаются полосы мелких будин кальцифиров с гумитом, которые простираются согласно с вмещающими породами. Иногда кальцифиры постепенно переходят в диопсид-амфиболовые породы. Наряду с ними встречаются маломощные прослои чистых мраморов, тонко переслаивающихся с гранулитами. На вершине горы встречены огромные будины, сложенные кальцифирами и диопсидовыми породами. Будины расколоты трещинами, которые выполнены жилками пегматоидного гранита и кварца. В кальцифирах, содержащих много диопсида, отмечена мелкая, но обильная вкрапленность графита и, кроме того, многочисленные мелкие кристаллы апатита и сфена. Местами кальцифиры раздроблены и как бы цементированы скаполитом.

К р у п н ы й **г р а н и т о и д н ы й** **м а с с и в** был обнаружен на горе Лодочникова — крайнем западном пункте обследованного района. Здесь вертикальная скала высотой 250 м, по-видимому, целиком сложена крупнозернистыми порфировидными роговообманковыми гранитами. Граниты секутся редкими жилами аплита. В более мелких обнажениях, окружающих высокую скалу, обнаружен контакт мигматизированных пироксеновых гнейсов с гранитоидами. Вмещающие породы на контакте превращены

крупноглыбовую эруптивную брекчию, где отдельные глыбы, до 3—4 м величины, как бы сцементированы прихотливо обволакивающими их жилами мелкозернистого биотитового гранита.

Дайки долерита встречаются в небольшом количестве. Обычная мощность их не превышает 1—2 м. Преобладающее простирание — субмеридиональное. Сложены они среднезернистыми долеритами, а в зальбандах образуются маломощные каемки афанитовых долеритов. Контактное влияние на вмещающие гнейсы незначительное.

Подчеркнем некоторые общие закономерности в геологическом строении обследованного района, отличающие его от других районов кристаллического фундамента Восточно-Антарктической платформы. I. Наряду с преобладанием обычных для гранулитовой фации типов гнейсов и кристаллических сланцев, широкое развитие имеют кальцифиры и диопсидовые породы, которые более или менее равномерно насыщают все пачки гнейсов, независимо от их состава. II. Мигматизация гнейсов и кристаллических сланцев проявлена слабо. Образование мигматитов имеет сугубо локальный характер и связано в основном с внедрением выплавов кварцполевошпатового состава. III. Исключительно широкое развитие имеют процессы глубинного катаклаза и связанной с ним частичной перекристаллизации в твердом состоянии метаморфических пород. IV. Отмечается довольно выдержанное залегание гнейсов и кристаллических сланцев, для которых характерно широтное и субширотное простирание и юго-юго-восточное падение, при более редком северо-западном падении пород. Все небольшие, но широко развитые отклонения от указанных элементов залегания связаны с повсеместной складчатостью, развивающейся в период регионального метаморфизма. При этом отмечается крайняя пестрота углов падения от 20—30 до 60—70°, вплоть до вертикальных, что объясняется невыдержанным характером складок в различных пунктах обследованного района: то широких и пологих, то узких и крутых, вплоть до изоклинальных. V. Широкое развитие имеют региональные разломы двух систем. Юго-западные разломы расчленяют горную страну на ряд приподнятых глыб и депрессий. Северо-северо-западные разломы, в свою очередь, развивают приподнятые глыбы на отдельные горные цепи того же простирания. Время образования разломов осталось невыясненным. Несомненно, однако, что они, будучи, вероятно, довольно древними, периодически подновлялись, и особенно на границе третичной и четвертичной эпох, до начала оледенения. VI. Более молодыми, чем гнейсы и кристаллические сланцы, являются крупные массивы порфировидных роговообманковых граптоидов жильными фациями мелкозернистых гранитов, порфировидных гранодиоритов и аплитов. VII. Еще более молодыми магматическими образованиями являются дайки нормальных долеритов. VIII. Наиболее молодыми, возможно, окажутся дайки граносиенит-порфиров.

Богатая вкрапленность графита в кальцифирах и некоторых пегматитовых килах является пока единственной находкой. Учитывая значительную мусковитизацию ряда пегматитовых жил, залегающих среди гнейсов, обогащенных глиноземом, можно ожидать месторождений мусковита пегматитового типа. Весьма вероятно обнаружение месторождений флогопита в диопсид-скаполитовых жилоподобных телах. Вполне возможны находки богатых железных руд вместе с борсодержащими минералами в метасоматических телах, связанных с регионально метаморфизованными пластами бывших карбонатных осадков. При этом для возможной концентрации рудных минералов весьма благоприятной является слабая степень мигматизации пород.

Велико значение познания геологии области для решения ряда теоретических проблем происхождения регионально-метаморфических и ультраметаморфических пород.

Институт геологии Арктики

Поступило
11 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 E. F. Roots, Norsk geol. Tidsskr., 32, № 1 (1953).

В. Н. ДУБИНИНА и И. А. КОРНИЛОВИЧ

О ВЗАИМОЗАМЕЩЕНИЯХ МИМЕТЕЗИТА И БИНДГЕЙМИТА

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 8 IV 1959)

В зоне окисления целого ряда полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья встречается биндгеймит, образующийся за счет окисления буланжерита; в других — широко развит миметезит, метасоматически заместивший церуссит в присутствии скородита. Последний представляет собою обычный продукт окисления арсенопирита, а церусситом черного цвета, как правило, замещен галенит. Реже присутствуют одновременно биндгеймит и миметезит. В связи с этим заслуживают внимания наблюдения по

изменению свинцово-мышьяковых экзогенных минералов, в частности миметезита, в свинцово-сурьмяные — в биндгеймит, и обратные процессы перехода биндгеймита в миметезит и в другие минералы.

Оказалось возможным проследить, с одной стороны, постепенные переходы от церуссита, через миметезит, к биндгеймитовой охре и подтвердить это рентгенометрическим изучением, а также спектральными анализами. С другой стороны, установлено изменение псевдоморфоз замещения биндгеймита по буланжериту смесью церуссита с бедантитом или развитие миметезита по трещинкам в «кристаллах» и по «кристаллам», сложенным биндгеймитом.

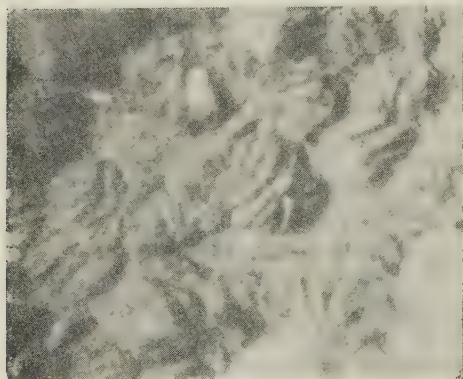


Рис. 1. Розетковидные сростки миметезита на поверхности церуссита. Ивановское месторождение. 10 ×

На поверхности одного из образцов Ивановского месторождения, представленного церусситом черного цвета, встречены розетки кристаллов медово или янтарно-желтого миметезита (рис. 1). Они сопровождаются такими же формами кристаллов миметезита зеленого и лимонно-желтого цвета. Каждая розетка представляет собою гомогенный сросток, характеризующийся лишь на поверхности развитием индивидуализированных головок, где отчетливо заметна форма граней. Довольно часто в сколах розеток можно наблюдать зональное строение миметезита. Центр их представлен медово-желтым прозрачным миметезитом, к периферии постепенно сменяющимся лимонно-желтым замутненным миметезитом. Рентгенограмма, полученная при съемке медово-желтого миметезита, имеет четкую дифракционную картину и по узору линий вполне соответствует эталонной (табл. 1). Результаты спектрального анализа * показывают значительные содержания фосфора (1—10%), мышьяка ($\geq 10\%$) и свинца ($\geq 10\%$) с небольшой примесью сурьмы (0,1%). На рентгенограмме лимонно-желтого миметезита линии диф-

* Все спектральные анализы, результаты которых приведены в настоящей статье, выполнены Е. Я. Смирновой в спектральной лаборатории ВСЕГЕИ в 1954—1955 гг.

рузные, что свидетельствует о нарушении структуры, а спектральный анализ из-за малых количеств вещества оказался неточным.

У поверхности розеток лимонно-желтый миметезит переходит местами в белый и незаметно сменяется охрой, внутри которой еще частично сохраняются более плотные кусочки замутненного миметезита.

Таблица 1

Образец № 96/2						Образец № 96/2					
Миметезит (эталон)						Миметезит (эталон)					
<i>l</i>	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	<i>l</i>	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	$\frac{d_{\beta}}{n}$	<i>hkl</i>	<i>l</i>	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	<i>l</i>	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	$\frac{d_{\beta}}{n}$	<i>hkl</i>
2	3,68	1	3,73		0002	5	1,616	4	1,625		12 $\bar{3}$ 4; 50 $\bar{5}$ 2
2	3,41	1	3,42		10 $\bar{1}$ 2	3	1,588	4	1,597		51 $\bar{6}$ 0
7	3,31	7	(3,34)	3,03	1230 и др.	7	1,563	8	1,574		23 $\bar{5}$ 3
1	(3,23)	1	(3,25)	2,96	3030 $\bar{3}$	6	1,539	6	1,551		33 $\bar{6}$ 2
9	3,03	10	3,06		12 $\bar{3}$ 1	1	1,414	1	1,425		52 $\bar{7}$ 0
10	2,99	10	3,02		11 $\bar{2}$ 2	—	—	1	1,405		33 $\bar{6}$ 3
7	2,93	8	2,96		30 $\bar{3}$ 0	2	1,395	2	1,392		42 $\bar{6}$ 3
1	2,82	1	2,85		20 $\bar{2}$ 2	2	1,379	6	1,371		61 $\bar{6}$ 2; 21 $\bar{3}$ 5
1	2,72	1	2,75		30 $\bar{3}$ 1	2	1,346	5	1,357		61 $\bar{7}$ 0
1	2,45	1	2,45		13 $\bar{4}$ 0	6	1,332	8	1,341		51 $\bar{6}$ 3
1	2,41	1	2,39		10 $\bar{1}$ 3	5	1,316	6	1,325		52 $\bar{7}$ 2
4	(2,30)	4	(2,33)		22 $\bar{4}$ 2 $\bar{3}$	3	1,268	4	1,277		31 $\bar{4}$ 5
1	2,28	1	2,23		11 $\bar{2}$ 3	1	1,251	1	1,266		33 $\bar{6}$ 4
2	(2,19)	1	(2,21)	2,00	12 $\bar{3}$ 3 $\bar{3}$	4	1,237	4	1,245		0006
8	2,10	9	2,11		22 $\bar{4}$ 2	4	1,223	4	1,231		10 $\bar{1}$ 6
4	2,03	3	2,05		31 $\bar{4}$ 2	6	1,201	3	1,207		11 $\bar{2}$ 6
2	2,02	2	2,04		32 $\bar{5}$ 0	5	1,191	6	1,198		70 $\bar{7}$ 2
7	1,984	7	1,997		12 $\bar{3}$ 3	—	—	1	1,186		41 $\bar{5}$ 5
5	1,947	5	1,962		23 $\bar{5}$ 1	3	1,164	4	1,172		71 $\bar{8}$ 0
5	1,918	5	1,936		14 $\bar{5}$ 0	—	—	1	1,128		52 $\bar{7}$ 4
7	1,889	7	1,904		40 $\bar{4}$ 2	5	1,112	3	1,117		22 $\bar{4}$ 6
6	1,852	3	1,861		0004	4	1,097	4	1,104		80 $\bar{8}$ 0; 31 $\bar{4}$ 6
2	(1,730)	1	(1,736)		23 $\bar{5}$ 3 $\bar{3}$	—	—	4	1,094		61 $\bar{7}$ 4
2	1,700	2	1,714		41 $\bar{5}$ 2	—	—	2	1,087		40 $\bar{4}$ 6; 51 $\bar{6}$ 5
1	1,660	2	1,680		42 $\bar{6}$ 0	4	1,076	4	1,083		72 $\bar{9}$ 0
2	1,649	2	1,661		40 $\bar{4}$ 3	5	1,063	8	1,069		63 $\bar{9}$ 2
—	—	—	—		—	—	—	7	1,061		71 $\bar{8}$ 3; 32 $\bar{5}$ 6

Примечание. Анализ произведен Е. П. Соколовой. Условия съемки: Fe-антикатод, напряжение 40 кв, сила тока 14 ма, экспозиция 6 час., без фильтра. Диаметр камеры 57,3 мм, диаметр столбика 0,5 мм. Введены поправки по NaCl. По мнению Е. П. Соколовой, межплоскостные расстояния изученного образца указывают на промежуточный химический состав его между пироморфитом и миметезитом, но ближе к последнему. Присутствие фосфора, действительно, отмечено спектральным анализом.

Следует отметить, что охра развита непосредственно также на медово-желтом миметезите и церуссите. При этом окраска ее на первом из них более интенсивная, чем на лимонно-желтом миметезите, а по церусситу развита очень светлая, бледно-желтая охра. Рентгенограмма охры рассчитана (табл. 2). Размеры ребра элементарной ячейки, а также интенсивности линий для нее вполне совпадают с литературными данными для биндгеймита (1). Спектральный анализ этой охры показывает значительные содержания свинца ($\geq 10\%$) и сурьмы ($\geq 10\%$); мышьяк констатирован в долях процента (0,1*—1,0%). Здесь же отмечается существенная примесь кремния (1—10%) и кальция (1*—10%), а также железа (1—10%). Избавиться от этих примесей чрезвычайно трудно, так как охра пропитана гидроокис-

* Преобладающее значение.

Образец № 96/1			Образец № 813а				Биндгеймит (1)		
<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	$\frac{d\beta}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	$\frac{d\beta}{n}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>hkl</i>
—	—	—	3	8,41	—	—	—	—	—
1	3,70	—	1	3,72	—	220	—	—	—
4	(3,32)	3,02	2	(3,34)	3,03	222β	—	—	—
10	3,01	—	10	3,02	—	222	100	3,03	222
2	(2,87)	2,60	1	(2,89)	—	400β	—	—	—
6	2,60	—	3	2,61	—	400	60	2,62	400
—	—	—	—	—	—	—	10	2,41	331
3	(2,03)	1,846	1	(2,05)	1,849	440β	—	—	—
9	1,837	—	9	1,849	—	440	80	1,85	440
4	(1,731)	1,570	2	(1,733)	1,577	622β	—	—	—
1	(1,658)	1,503	1	(1,661)	1,510	444β	—	—	—
10	1,571	—	10	1,575	—	622	80	1,58	622
5	1,506	—	4	1,509	—	444	30	1,51	444
2	(1,319)	1,196	1	(1,322)	1,197	662β	—	—	—
4	1,303	—	2	1,305	—	800	20	1,31	800
2	(1,285)	1,165	1	(1,288)	1,168	840β	—	—	—
9	1,195	—	6	1,196	—	662	40	1,20	662
8	1,165	—	6	1,167	—	840	40	1,17	840
2	(1,105)	1,002	1	(1,107)	1,004	664/666β	—	—	—
8	1,063	—	6	1,064	—	844	40	1,07	844
9	1,002	—	6	1,004	—	666	40	1,00	666
$a = 10,42 \text{ \AA}$			$a = 10,44 \text{ \AA}$				$a = 10,47 \text{ \AA}$		

Примечание. Рентгенограммы образцов №№ 96/1 и 813а получены в рентгеновской лаборатории ВСЕГЕИ и рассчитаны Е. П. Соколовой. Условия съемки: Fe-антикатод, напряжение 40 кв, сила тока 12—14 ма, диаметр камеры 57,3 мм, диаметр столбика 0,5 мм, экспозиция 3 и 6 час. (соответственно) для образцов №№ 96/1 и 813а. Исправления сделаны по особому снимку смеси с NaCl. Рентгенограмма образца № 813а отличается от рентгенограммы образца № 96/1 большей размытостью линий, что может быть вызвано некоторым нарушением структуры или большей дисперсностью образца.

Рентгенограмма биндгеймита (1) снята на Си-антикатоде (с применением фильтра), поэтому отсутствуют некоторые линии в области малых углов и имеются лишние, по сравнению со снимками, полученными на Fe-антикатоде, в области больших углов.

лами железа, а с поверхности нередко покрыта тонкой корочкой, состоящей из прозрачных, хорошо образованных кристалликов кварца.

Приведенный факт показывает, что внедрение сурьмы в кристаллическую решетку миметезита происходит путем постепенного вытеснения мышьяка с нарушением структуры миметезита, вплоть почти до полного выноса мышьяка и с перегруппировкой структуры в биндгеймитовую.

Явление перехода миметезита в биндгеймит отмечено в ряде случаев на Екатерининском месторождении. В частности, среди плотного лимонита наблюдались скопления окисленных минералов — церуссита черного и белого цвета, миметезита, скородита и кварца. Здесь же сохранились мелкие реликты галенита, по которому развит черный церуссит. Он, в свою очередь, замещен миметезитом зеленовато-желтого цвета в зернах и призматических кристаллах. По миметезиту развита биндгеймитовая охра ярко-желтого цвета. Спектральный анализ миметезита с корочкой биндгеймитовой охры дает содержание сурьмы до 0,1%. Биндгеймитовая охра обволакивает кристаллы миметезита, образуя как бы кокон, сглаживая и уничтожая его кристаллические очертания. Наблюдаются постепенные переходы от миметезита, покрытого лишь корочкой биндгеймита и еще сохраняющего призматическую форму, к эллипсоидальным формам миметезита, где уже преобладает биндгеймит. Местами зеленовато-желтые призматические кристаллы миметезита с поверхности переходят в сферолиты миметезита, а последние постепенно сменяются биндгеймитовой охрой желтого цвета.

Изменение биндгеймита в смесь церуссита с бедантитом или в миметезит прослежено в шлифах с параллельными микрохимическими, химическими и иммерсионными определениями минералов месторождения Центрального участка Спасской горы (образец № 813а). Диагностика церуссита, бедантита и миметезита в шлифах является достаточно однозначной.

Биндгеймит чаще всего образует псевдоморфозы по буланжериту, который имеет столбчатое развитие кристаллов с различной ориентировкой. Химический анализ биндгеймита представлен в табл. 3; для сравнения приведен один из анализов из работы Б. Мэзона и Ч. Дж. Виталиано (1); рентгеновские данные этого образца помещены в табл. 2.

При изучении под бинокулярной лупой можно проследить, как в отдельных участках кремово-желтые, матового блеска землистые агрегаты биндгеймита сменяются по длине «кристаллов» беловато-зелеными скоплениями кристаллического характера с сильным алмазным блеском. Изучение в шлифах позволило установить, что последние представляют тесную смесь церуссита с бедантитом.

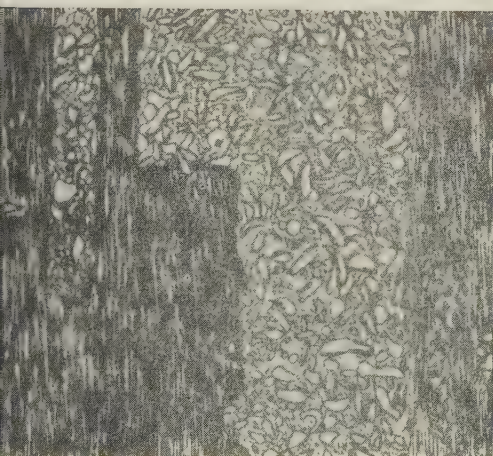


Рис. 2. Развитие миметезита (агрегат мелких зерен) в виде псевдоморфоз по биндгеймиту (темное). Центральный участок Спасской горы. Прозрачный шлиф. Николи скрещены

Нередко биндгеймитовые псевдоморфозы по буланжериту пересечены жилками миметезита, а участками нацело выполнены агрегатом зернистого миметезита (рис. 2).

Эти факты могут свидетельствовать о примерно одинаковом сродстве свинца в зоне окисления к мышьяку и сурьме. Образование мышьяковых или сурьмяных [свинцосодержащих минералов, по-видимому, обязательно повышенной концентрации соответственно тех или других анионов.

Превращения биндгеймита в стибииконит или другие чисто сурьмяные минералы не наблюдалось.

Таблица 3

Образец № 813а (аналитик К. А. Бакланова)			Биндгеймит (1)		
окислы	содержание		окислы	содержание	
	вес. %	молек. колич.		вес. %	молек. колич.
Sb ₂ O ₅	42,35	131	Sb ₂ O ₅	44,28	137
PbO	40,50	191	PbO	40,53	182
CaO	2,90	52	FeO	—	—
Fe ₂ O ₃	2,88	18	Fe ₂ O ₃	3,28	21
H ₂ O	6,25	347	H ₂ O	5,04	280
SiO ₂	1,73	29	нераств. ост.	2,93	—
MgO	1,14	28	MnO	—	—
R ₂ O ₃	0,62	—	Al ₂ O ₃	1,15	11
As ₂ O ₃	0,60	3	CO ₂	3,83	87
98,97			98,55		

Примечание. Для образца № 813а приведены средние значения из 2 определений (PbO 40,10 и 40,90; CaO 3,00 и 2,80; MgO 1,20 и 1,08).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 B. Mason, Ch. J. Vitaliano, Min. Mag., 30, № 221, 100 (1953).

А. И. БАШЛЕВ

О СОСТАВЕ И ХАРАКТЕРЕ ГЛИН НИЖНЕАКЧАГЫЛЬСКОГО ПОДЪЯРУСА БАСЕЙНА НИЖНЕЙ КАМЫ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 27 V 1959)

Среди плиоценовых отложений бассейна нижней Камы значительное распространение имеют глины нижеакчагильского подъяруса. В фациально-литологическом отношении они отчетливо подразделяются на два типа (1). К первому из них относятся глины озерно-болотного и ко второму — аллювиального происхождения. Озерные глины — слюдястые, безызвестковистые, серого и темно-серого, почти черного цвета с порошкообразными выделениями вивианита и мелкими рассеянными стяжениями пирита. Текстуры глин преимущественно циклические (микрослоистые и ориентированные), структуры — пелитовые. В отличие от них, аллювиальные глины известковистые, желтовато-коричневого цвета, участками с пятнами ожелезнения. В краевой зоне нижеакчагильского бассейна, на контактах с подстилающими верхнепермскими породами, — с включениями гравийно-галечного материала и щебенки карбонатных и кремнево-кварцевых пород. Текстуры глин в основном однородные и массивные, структуры — алевропелитовые. Распространены нижеакчагильские отложения в долине р. Камы и ее притоков, преимущественно на отрицательных абсолютных высотах (от 100 до 168 м), достигая мощности в местах переуглублений 250 м и более. Гранулометрический состав глин нижеакчагильского подъяруса приведен в табл. 1 и на рис. 1.

Как видно из этих данных, содержание песчано-алевритовых частей ($>0,01$ мм) колеблется от 5,52 до 40,52%, достигая максимального значения в аллювиальных осадках. По этой причине в структурном отношении глины относятся преимущественно к алевритовым и сильноалевритовым разностям.

Основной фракцией всех глин является крупнопелитовая ($0,01—0,001$ мм) содержание которой колеблется от 50,78 до 65,81% в озерной фации и от 42,90 до 50,03% — в аллювиальной. Содержание коллоидных частей ($<0,0001$ мм) в глинах незначительно, и даже в наиболее тонкодисперсных разностях (4-я и 6-я пачки пород) не превышает 15,8%. Снизу вверх по разрезу количество глинистых частиц ($<0,01$ мм) закономерно увеличивается от 66,62% в 1-й до 94,48% и 6-й пачке пород. Изменения содержания глинистых и песчано-алевритовых частиц, как это видно из рис. 2, носят пульсационно-ступенчатый характер, отображающий собой ритмичность строения толщ (2), связанную с колебаниями базиса эрозии. Эти колебания при общей тенденции к повышению базиса эрозии к концу нижеакчагильского времени служили предвестником наступления с юга акчагильского моря.

Химико-минералогическими и спектральными исследованиями в состав твердой фазы глин установлено присутствие H, Be, B, C, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Sr, Sr и Ba. Преобладающее число элементов, входящих в состав твердой фазы нижеакчагильских глин, составляют элементы суши. Элементы моря имеют подчиненную роль. Из 26 элементов, отмеченных в глинах, по классификации А. Е. Ферсмана, 20 относятся к активным мигрантам (H, B, C, O, F, Na,

Таблица 1

Наименование пачек	Число анализов	Нерастворимый ос- таток, %	Гранулометрический состав, %								
			> 0,5 мм	0,5—0,25 мм	0,25—0,1 мм	0,1—0,05 мм	0,05—0,01 мм	< 0,01 мм			
								0,01—0,001 мм	0,001— —0,0001 мм	< 0,0001 мм	Всего
Озерная фация N ₂ ^{ak₁⁶}	3	85,91	0,00	0,03	0,29	0,54	4,66	65,81	13,00	15,67	94,48
Аллювиальная фа- ция — N ₂ ^{ak₁⁵}	7	74,63	0,09	0,52	1,93	8,48	22,13	45,87	20,98		66,85
Озерная фация — N ₂ ^{ak₁⁴}	99	84,46	0,00	0,76	1,56	4,71	14,77	56,05	6,36	15,79	78,20
Аллювиальная фа- ция — N ₂ ^{ak₁³}	44	82,84	0,00	0,20	4,13	9,05	27,14	42,90	8,18	8,40	59,48
Озерная фация — N ₂ ^{ak₁²}	162	87,62	0,00	0,09	3,26	7,11	22,46	50,78	8,80	7,50	67,08
Аллювиальная фа- ция — N ₂ ^{ak₁¹}	25	87,11	0,01	0,55	6,39	10,09	16,34	50,03	6,13	10,46	66,62
Средний состав глин озерной фации	264	86,42	0,00	0,34	2,59	6,13	19,38	52,93	7,93	10,70	71,56
Средний состав глин аллювиальной фа- ции	76	83,49	0,01	0,34	4,67	9,34	23,13	45,52	7,71	9,28	62,51
Средний состав глин нижеакчагыльско- го подъяруса	340	85,76	0,01	0,34	3,05	6,85	20,21	51,28	7,88	10,38	69,54

Примечание. 1. Анализы произведены в Геологическом институте Казанского филиала АН СССР и в лаборатории восьмой экспедиции гидропроекта Министерства электростанций СССР. 2. Полный анализ пелитовых фракций производился по 9 типичным образцам методом центрифугирования.

Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Sr и Ba); 4 к малоактивным (Ti, Cr, Co и Ga); 2 к неактивным (Be и Zr).

Средневзвешенное содержание ведущих элементов (без O и C) следующее: Si, 25,6%, Al 4,9%, Fe 2,2%, Ca 2,4%, Mg 1,9%, K 0,8% и Na 0,3%. В глинах озерной фации содержание Si снизу вверх по разрезу постепенно уменьшается, в то время как Al и Fe увеличивается. В глинах аллювиальной фации отмечается обратное соотношение. При тех же условиях в целом для глин нижеакчагыльского подъяруса содержание щелочных и щелочноземельных компонентов соответственно уменьшается. Подобное закономерное изменение химического состава фациальных типов глин связано с изменением структурного состава пород.

Песчано-алевритовая фракция глин характеризуется сложным минеральным составом (3). Представлена она во всех пачках полуокатанными зернами кварца (63—75%), в подчиненном количестве присутствуют: кремнь (16—22%), разрушенные неопределимые минералы (3—11%), полевые шпаты (2—3%), мусковит (1—4%), очень редко биотит, хлорит, глауконит и опал. Количество кварца в глинах снизу вверх по разрезу уменьшается, а количество кремня и разрушенных неопределимых минералов увеличивается. Выход тяжелых минералов с удельным весом > 2,9 из песчано-алевритовых фракций глин в средних значениях колеблется от 0,79 до 1,97%. Из них на долю синдиогенетического пирита, барита, целестина и вторичного гидрогетита приходится 0,88—до 0,44%, а на долю терригенных минералов 0,43—1,53%. Среди тяжелых терригенных мине-

ралов к группе ведущих (содержание $>10\%$), как правило, относятся: минералы группы эпидот-цоизита (47—63%) и железорудные минералы, в основном магнетит (20—31%). К второстепенным минера-

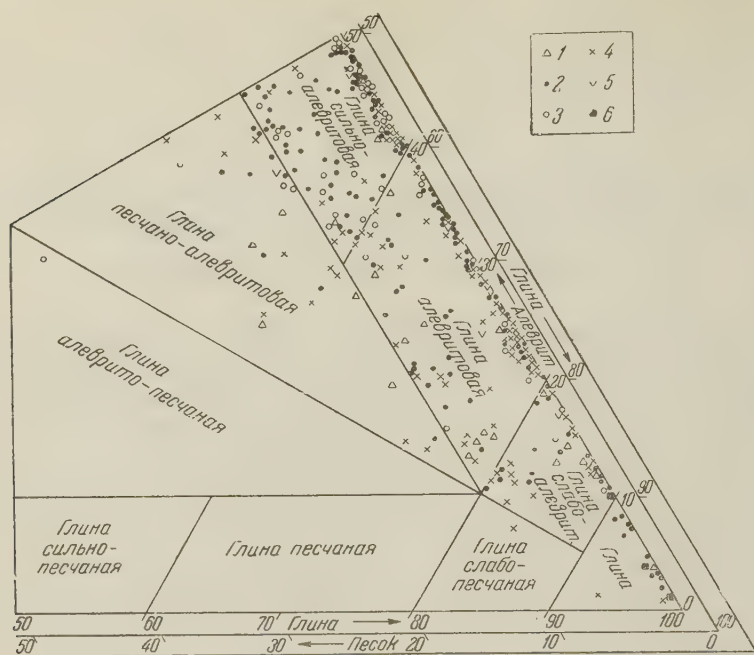


Рис. 1. Структурная схема глин нижнеакчагыльского подъяруса. 1, 3, 5 — глины 1-й, 3-й и 5-й (аллювиальных) пачек; 2, 4, 6 — глины 2-й, 4-й и 6-й (озерных) пачек.

лам (содержание 1—10%) относятся: гранат (2,3—3,9%), циркон (2,4—3,9%), рутил (0,6—2,1%), турмалин (0,9—2,1%), пикотит (0,6—2,3%), амфиболы (1,2—4,8%), мусковит (0,6—2,9%) и обломки неопределимых минералов (1—8%). К акцессорным минералам (содержание $<1\%$) принадлежат анатаз, сфен, пироксены, дистен, биотит, хлорит, хлоритоид, глауконит, ставролит, силлиманит, корунд и топаз.

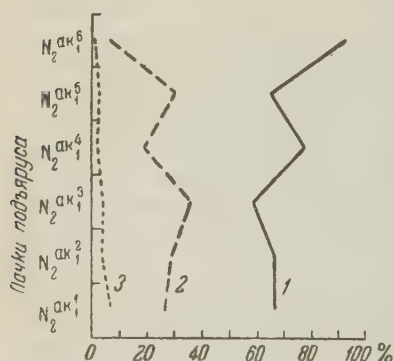


Рис. 2. Изменения содержания глинистой (1), алевритовой (2) и песчаной (3) фракций глин нижнеакчагыльского подъяруса (1 — $<0,01$ мм, 2 — 0,1—0,01 мм, 3 — $>0,5$ мм)

Источником сноса терригенного материала, вероятно, явились местные верхнепермские отложения, подвергшиеся перемыву и переотложению в нижнеакчагыльское время, а также продукты разрушения изверженных и палеозойских образований западного склона Урала.

Минеральный состав крупнопелитовых фракций (0,01—0,001 мм), по данным иммерсионных исследований при увеличении порядка 1000—15000 \times и химико-минералогического, рентгеноструктурного, электронноскопического и термического анали-

зов, представлен гидромусковитом (50—80%) в аллювиальной фации и (15—40%) в озерной, с показателем преломления 1,55—1,58; вторым основным компонентом служит монтмориллонит (40—80%) в озерной фации и (5—45%) в аллювиальной с показателем преломления 1,51—1,55, но преимущественно 1,53—1,55. Тонкопелитовые (0,001—

0,0001 мм) и коллоидные ($<0,0001$ мм) фракции представлены теми же компонентами. При этом с повышением степени дисперсности глин количество монтмориллонита в озерной фации и гидромусковита в аллювиальной возрастает до 70—90%. В качестве незначительных примесей в пелитовых фракциях глин постоянно регистрируются гидробиотит (1—2%), каолинит (1—3%), аллуазит (1—5%), иногда аллофан ($<1\%$), а также пелитовые зернышки кварца и тяжелые минералы, свидетельствующие о том, что при всех условиях осадкообразования имел место принос терригенного материала.

Монтмориллонитово-гидрослюдистая ассоциация минералов и геохимические особенности глин нижеакчагыльского подъяруса позволяют отнести их по генезису к типу водноосадочных континентальных пресноводных образований. В генетическом отношении глины представляют собой смесь химически образовавшихся осадочных глинистых минералов. В процессе диагенеза среди алевритовых частиц, отложившихся в нижеакчагыльское время, происходил процесс разъедания кварца, полевых шпатов и других минералов, а также одновременное превращение гидрослюды в монтмориллонит. Коэффициенты солёности по Г. Л. Стадникову ⁽³⁾ $E_{Na}:E_{Ca} < 1$ и $E_{Ca}:E_{Mg} > 1$ указывают на то, что отложение нижеакчагыльских осадков происходило в условиях пресноводного режима бассейна. По концентрации водородных ионов (рН 7,2—7,9) эта среда на протяжении всего нижеакчагыльского времени была слабощелочной.

Выявленные закономерности и особенности литологоминерального состава и геохимических свойств нижеакчагыльских глин характерны также и для алевритов, которые образуют с глинами постепенные взаимопереходы.

Геологический институт
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
27 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. В. Кирсанов, Изв. Каз. фил. АН СССР, № 3 (1955). ² Н. В. Кирсанов, Ю. В. Сементовский и др., Тр. Казанск. фил. АН СССР, в. 4, сер. геол. наук (1957). ³ У. Г. Дистанов, Н. В. Кирсанов, Изв. Каз. фил. АН СССР, № 6 (1957). ⁴ Г. Л. Стадников, Глинистые породы, Изд. АН СССР, 1957.

Е. Н. АНАНОВА

МОРФОЛОГИЯ ИСКОПАЕМОЙ И РЕЦЕНТНОЙ ПЫЛЬЦЫ ГРЕЧИХИ
И НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О ЕЕ РАСПРОСТРАНЕНИИ В ПРОШЛОМ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 3 IV 1959)

В осадках, относимых Г. И. Горещким ⁽¹⁾ к венедской свите Q_1^2 vd наряду с пыльцой разнообразных травянистых растений, в том числе и из сем. Polygonaceae, нами были обнаружены пыльцевые зерна, принадлежащие роду *Fagopyrum*. Хорошая сохранность и характерные особенности строения пыльцевых зерен не давали основания сколько-нибудь сомневаться в правильности отнесения их к указанному роду, тем более, что, по данным Хедберга ⁽⁶⁾, пыльца рода *Fagopyrum* имеет больше сходства с родами *Pterogonum*, *Oxogonum* и *Antigonon*, встречающимися в Восточной Азии, чем с пыльцой рода *Polygonum*.

Мы поставили перед собой задачу определения ископаемых зерен до вида.

Сведения о морфологии пыльцы рода *Fagopyrum* можно почерпнуть из ряда работ зарубежных ученых (^{9, 11, 6, 7}) и др.).

Оказалось, что в ископаемой флоре имеют место два вида гречихи — *Fagopyrum tataricum* (L.) Gaertn. fossil. и *F. cf. sagittatum* Gilib. Пыльцевые зерна первого вида встречаются почти в каждом препарате; пыльцевые зерна, относимые нами ко второму виду, единичны, и только поэтому, несмотря на очень большое их сходство с пыльцой гречихи посевной, мы определяем их как «похожие» на пыльцевые зерна *F. sagittatum*.

Описание ископаемой пыльцы

Fagopyrum tataricum (L.) Gaertn. fossil.—
гречиха татарская

Рис. 1. 1—3

Пыльцевые зерна меридионально-трехбороздно-поровые; широко-овальные в экваториальной проекции, размером $31,2—41,4 \times 29,0—36,7$ м. Борозды узкие или щелевидные, заканчивающиеся клиновидно, не доходя до полюсов на $\frac{1}{3}$ полярной оси. Поровые отверстия, расположенные в бороздах по экватору, имеют неясные очертания очень коротких поперечных бороздок, лишь слегка выходящих за пределы борозд. Размер их по полярной оси колеблется в пределах $3—4$ м. Эскина толстая, $3,2—4,0$ м, двухслойная. Текстура эскины покровная, скульптура бугорчатая; бугорки расположены равномерно по всей поверхности пыльцевого зерна. Бугорчатость обусловлена тем, что покрывальце (tegillum) покрывает не все столбики, а лишь отдельные группы столбиков. Высота столбиков больше толщины покрывальца. Детали скульптуры эскины хорошо видны только с иммерсионным объективом. Цвет желтый или серовато-желтый.

Fagopyrum cf. sagittatum Gilib.—
гречиха посевная

Рис. 1. 4, 5

Пыльцевые зерна меридионально-трехбороздно-поровые, более крупные, чем у предыдущего вида, размером $46,1—58,4—60,5 \times 33,1—38,4—44,0$ м. Борозды узкие, заканчиваются клиновидно, не доходя до полюсов на $\frac{1}{3}$ длины полярной оси. Поры овальной формы, вытянутые по полярной

оси, длиною $6,2-7,0 \times 5,0 \mu$, с неясно очерченными краями. Экзина двухслойная, толстая ($4,4-4,5 \mu$), равномерной толщины по всему пыльцевому зерну. Текстура экзины покровная. Покровами также покрываются группы столбиков. Элементы скульптуры, бугорки у данного вида крупнее, чем у вышеописанного, и хорошо видны как на поверхности экзины, так и по краю даже при объективе $40\times$. Цвет серовато-желтый.

Описание рецентной пыльцы*
Fagopyrum tataricum (L.) Gaertn.—
 гречиха татарская

Рис. 1. 6—8

Пыльцевые зерна меридионально-трехбороздно-поровые, эллипсоидальной формы, размером $33-44 \times 29-34 \mu$. Коэффициент $П/Э$ $1,25-1,35$, реже $1,40$. В экваториальной проекции имеют овальную форму, в полярной—округло-трехлопастную. Борозды узкие, слабо погруженные, длиною до

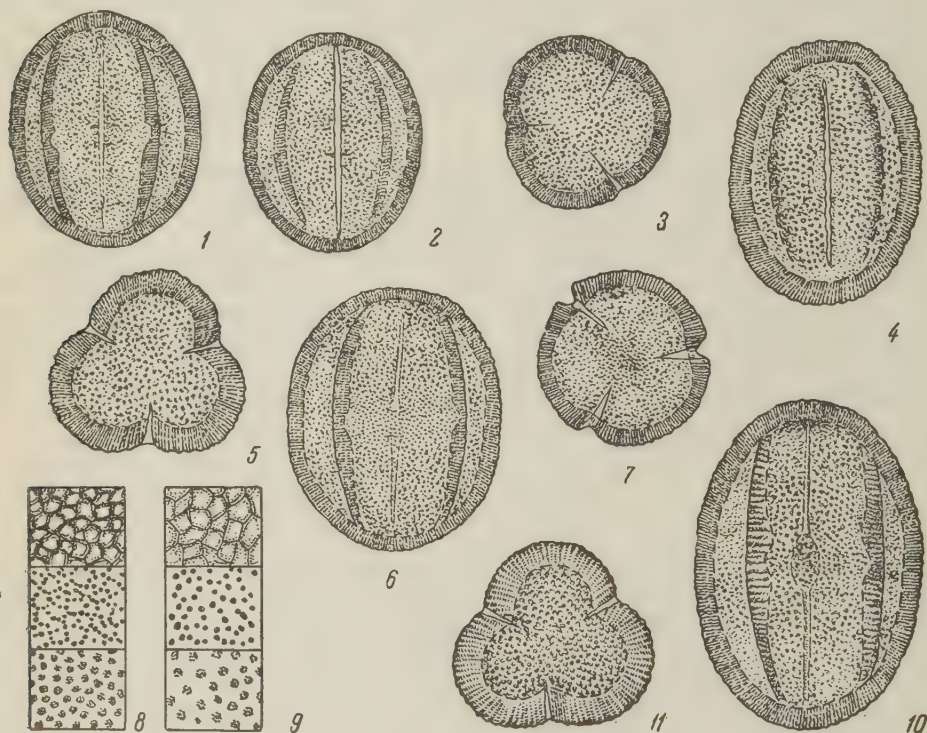


Рис. 1. Морфология ископаемых и современных пыльцевых зерен *Fagopyrum tataricum* (L.) Gaertn. и *F. sagittatum* Gilib. 1—3 — *Fagopyrum tataricum* (L.) Gaertn. fossil., 4, 5 — *F. cf. sagittatum* Gilib., 6—8 — *F. tataricum* (L.) Gaertn., 9—11 — *F. sagittatum* Gilib.

$2/3$ полярной оси. Поры экваториальные, более напоминающие очень короткие поперечные бороздки, размером полярной оси $3,3-4,0 \mu$, края неотчетливые. Экзина двухслойная, толстая ($3,3-3,5 \mu$), равной толщины как на полюсе, так и на экваторе. Край зерна слабо зазубренный. Эктэксина имеет тектатное строение; бугорчатость ее поверхности едва заметна при рабочем увеличении. Цвет золотисто-желтый до темно-желтого.

* Описание пыльцы производилось по эталонным препаратам, хранящимся в споротеке Ботанического института Академии наук СССР и приготовленным ацетоллизным методом.

Пыльцевые зерна меридионально-трехбороздно-поровые, эллипсоидальной формы. Размер пыльцевых зерен колеблется в значительных пределах: в короткостолбчатых цветках в пределах $54-66 \times 38-44 \mu$, в длинностолбчатых $42-49 \times 29-33 \mu$ *. Коэффициент $П/Э$ 1,42—1,50. В экваториальной проекции имеют овальную форму, в полярной — округло-трехлопастную с сильно закругленными, почти полушаровидными лопастями. Борозды узкие, сильно погруженные, длиной $\frac{2}{3}$ полярной оси. Поры экваториальные, эллиптической формы, с неясными краями. Размер полярной оси $5-8 \mu$. Экизна толстая ($4,2-4,6 \mu$), равной величины как на полюсе, так и на экваторе. Край зерна ясно зазубренный. Структура экизны тектатная. Скульптура бугорчатая, хорошо заметная при рабочем увеличении. Цвет золотисто-желтый до темно-желтого.

Из описания обоих видов явствует, что наряду с общностью признаков, характерных для рода *Fagopyrum* в целом, имеется ряд признаков, позволяющих различать пыльцу описанных видов. Коротко резюмируя, можно сказать, что пыльца *F. sagittatum* отличается от *F. tataricum* следующими признаками: 1) большими размерами пыльцевых зерен по полярной оси (как правило, даже минимальные размеры *F. sagittatum* больше или, реже, равны максимальным размерам *F. tataricum*); 2) более крупными размерами поровых отверстий по полярной оси ($5-8 \mu$ против $3,3-4,4 \mu$); 3) более толстой экизой ($4,2-4,6 \mu$ против $3,0-3,5 \mu$); 4) более крупнобугорчатой скульптурой экизы, отчего волнистый край пыльцевых зерен у *F. sagittatum* отчетливо виден даже при увеличении $400\times$, в то время как зазубренность края у *F. tataricum* едва заметна при таком увеличении.

Таким образом, сравнивая ископаемые формы с эталонами, мы пришли к выводу о наличии двух видов гречихи в составе описанной нами флоры **.

С точки зрения современных представлений об истории посевной гречихи, наличие ее в древнечетвертичных отложениях на территории Европейской части СССР является «невероятным».

В настоящее время гречиха посевная известна в нашей стране главным образом как культурное растение и реже произрастает как сорное в посевах и при дорогах, а также на песчаных берегах Амура, близ оз. Байкала, на песчаных островах р. Уссури, по берегам рек Обско-Енисейского бассейна, в окрестностях г. Томска и других местах Сибири.

Большинство ученых высказывают мнение, что культура гречихи посевной — азиатского происхождения и в Европу проникла чуть ли не в XV веке нашей эры (3). Из наиболее близких к гречихе посевной видов В. Л. Комаров указывает на дикушу, *Fagopyrum tataricum* или *F. emarginatum*, произрастающую в Гималаях. П. М. Жуковский также считает, что гречиха татарская является видом, близким к гречихе посевной. То что культурная гречиха азиатского происхождения, по его мнению, не вызывает сомнения (2).

Однако распространенному среди ботаников мнению, что посевная гречиха азиатского происхождения, начинают противоречить палеоботанические материалы и данные археологических раскопок.

Результаты археологических раскопок, произведенных вблизи г. Ростова-на-Дону, показывают, что в этом районе гречиха была хорошо известна населению и возделывалась еще в I—II веках н. э. (4). В Дании, в торфянике Борнхольм, пыльца гречихи была обнаружена В. М. Миккельсеном (5) в слоях возраста железного века. Ф. Ёнас (7) указывает, что ископаемая

* О Хедберг (6) указывает средний размер $57 \times 40 \mu$. Р. Водхауз (11) пишет, что большинство зерен достигает величины $47-57 \mu$. Ф. Ёнас (1) отмечает два различных класса величин: маленькие формы до 46μ и большие до 66μ .

** При монографической обработке ископаемой флоры мы воздержались от отнесения второго вида к *F. sagittatum*, отметив лишь наличие второго вида, названного нами *Fagopyrum* sp. (1).

пыльца *Fagopyrum esculentum* очень часто встречается в культурных слоях возраста каменного века в окрестностях г. Эмса и Остфрисланда в сопро-вождении злаков. Нельзя оставить в стороне, в свете этих данных, и наход-ки пыльцы типа *Fagopyrum sagittatum* в древнечетвертичных отложениях р. Камы. Наконец, плодики гречихи, почти ничем не отличающейся от гре-чихи посевной, описаны Э. Рид (10) в составе нижнеплиоценовой (!) флоры Кантала. Автор описывает этот вид как *Fagopyrum pliocenicum* R., но от-мечает большое сходство с плодами гречихи посевной: ископаемые плодики отличаются лишь меньшей величиной и более вытянутой формой. Рид пи-шет: «Ископаемые, видимо, и являются исходной формой нашей гречихи растения, которое в настоящее время существует в природном состоянии в горах Центральной Азии и Китая».

Действительно, *Fagopyrum sagittatum* до настоящего времени произ-растает в диком виде в западных отрогах Гималайских гор, доходя до вы-соты 3600 м над уровнем моря. Выше нее, до высоты 4500 м, поднимается гречиха татарская. В юго-западном Китае имеются формы, которые обла-дают признаками, характерными для дикой растительности, именно растя-нутостью цветения и созревания и сильной осыпаемостью семян (5). Следу-ет припомнить разорванный, но довольно широкий ареал распространения гречихи в Сибири, где ее считают «одичалой». Е. А. Столетова отмечает также, что гречиха легко дичает и поэтому очень трудно точно установить границы ее нахождения в диком состоянии. Может быть, это свойство гре-чихи «легко дичать» в Сибири можно истолковать таким образом, что она не чувствует себя там гостем, завезенным из отдаленных мест? Наконец, по-чему она так же легко не дичает в Европе?

В свете новых палеоботанических данных может быть естественнее смот-реть на *Fagopyrum sagittatum* как на довольно древний вид, ареал распро-странения которого в прошлом был значительно шире и простирался за пределы Азии, в Европу. В связи с суровыми климатическими условиями в течение четвертичного времени, господствовавшими в Европе, этот вид постепенно сокращал свой ареал и в настоящее время сохранился лишь кое-где в Сибири и Восточной Азии. С этой точки зрения понятен тот факт, что наибольшее разнообразие видов род *Fagopyrum* в настоящее время имеет в районе Гималайских гор, которые являются до сих пор рефугиумом мно-гих реликтовых растений.

Кроме гречихи посевной, в Индии, Китае, Канаде на высокогорных местах культивируются и другие виды гречихи (*F. tataricum* и *F. rotunda- tum*), а зонтичная гречиха (*F. cymosum*) используется прямо в диком виде.

Поступило
2 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Н. А н а н о в а, Проблемы ботаники, 4 (1959); Г. И. Гор е ц к и й, ДАН, 110, № 5 (1956). ² П. М. Ж у к о в с к и й, Культурные растения и их сородичи, М., 1950. ³ В. Л. К о м а р о в, Происхождение культурных растений, М.—Л., 1931. ⁴ А. С. К р о т о в, Е. И. М а т е р и к и н а, Крупяные культуры, М.—Л., 1953. ⁵ Е. В. С т о л е т о в а, Гречиха, М., 1958. ⁶ Ö. H e d b e r g, Svensk bot. tidskr., 40, H. 4 (1947). ⁷ Fr. J o n a s, Atlas zur Bestimmung rezenter und fossiler Pollen und Spo- res, Berlin, 1952. ⁸ V. M. M i k k e l s e n, Geol. Surv. Denmark, 11 Ser., № 80 (1954). ⁹ H. M o h l, Beitr. Anat.u. Physiol. der Gewächse, H. 1, 1, Bern, 1834. ¹⁰ El. E. R e i d, Bull. Soc. geol. France, 4: ér., 20 (1920). ¹¹ R. P. W o d e h o u s e, Pollen grains. N. Y.—London, 1935.

В. П. КУРКОВСКИЙ и А. М. ЛЬВОВСКИЙ

О ЯВЛЕНИЯХ НЕЙРОНОФАГИИ В МЕЖПОЗВОНОЧНЫХ УЗЛАХ КРОЛИКА ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ИШЕМИИ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 18 V 1959)

Высокая перевязка брюшной аорты вызывает у кролика необратимые изменения нервных клеток в пояснично-крестцовых межпозвоночных узлах (¹⁻³).

Наши наблюдения (³) показали, что первые признаки подобных изменений наступают спустя 6 час. после операции, что с удлинением послеоперационных сроков эти изменения резко нарастают и что спустя сутки, а тем более 36 час. после наложения лигатуры в некоторых узлах погибает большинство нервных клеток. Однако в этих опытах нам не удалось проследить за течением репаративных процессов, выяснить, какие клеточные элементы участвуют в уборке продуктов распада погибших нейронов, и в частности решить, какую роль при этом играют сателлиты.

Нажотт (^{4,5}) и Маринеско (⁶), производя пересадки спинальных узлов, обнаружили внедрение лейкоцитов в погибшие нейроны, особенно в центральной зоне трансплантатов, которая довольно быстро подвергается некрозу. Но главное значение в рассасывании мертвых нервных клеток в этих условиях принадлежит, по данным Нажотта, сателлитам, которые превращаются в макрофагов, раздробляют и поглощают их остатки. Однако эти интересные наблюдения не нашли подтверждения в позднейших исследованиях Шаффера (⁷), изучавшего спинальные узлы при табесе. По его данным, сателлиты в патологических условиях обладают лишь гистолитическими свойствами, но превращаться в макрофаги не способны. Аналогичного взгляда придерживается и Дёринг (⁸).

В упомянутых выше наших опытах с перевязкой аорты мы также наблюдали внедрение лейкоцитов в погибшие нервные клетки. Однако подобные лейкоцитарные инвазии встречались редко. Чаще в тела мертвых нейронов проникали какие-то иные клеточные элементы с удлинёнными или неправильной формы ядрами, но эти элементы довольно быстро дегенерировали, и выяснить с достоверностью их природу не представлялось возможным. Очевидно перевязка аорты оказывала слишком сильное воздействие, которое не только приводило к некробозу нервных клетки, но и ограничивало продуктивные превращения клеточных элементов стромы соответствующих узлов.

Для того чтобы вызвать эти превращения, была необходима другая форма эксперимента, которая позволила бы, с одной стороны, получить необратимые изменения некоторого количества нервных клеток, а с другой — поддерживать на должном уровне кровоснабжение окружающей их среды. Так как чувствительность нервных клеток и клеток стромы к расстройствам кровоснабжения неодинакова, нам удалось разрешить эту задачу, пользуясь временным, но продолжительным (6—12 час.) высоким прижатием брюшной аорты с последующим восстановлением ее проходимости и переживанием кивотных в течение 1—2 суток после этого воздействия.

Опыты ставились на кроликах. Зажим накладывался на аорту вне брюшинно, тотчас под местом отхождения левой почечной артерии. Через 6 — 12 час. зажим удалялся, и тем самым кровоснабжение спинальных узлов восстанавливалось. Рану зашивали. Кроликов убивали спустя 1—2 суток после снятия зажима. Секционный материал (спинальные узлы L_3-S_2) обрабатывали методом Ниссля и отчасти серебром по Кахалю.

Результаты исследования этого материала существенно отличались от данных, полученных при перевязке аорты. Это касалось как состояния нервных клеток, так и сателлитов.

В то время как при перевязке аорты у кроликов, убитых спустя 6 час. после операции, необратимые изменения наблюдались только в единичных нейронах, и притом лишь в отдельных узлах, в опытах с прижатием аорты на том же уровне и на тот же 6-часовой срок, но с переживанием животных в течение 1—2 суток, необратимые изменения были выражены гораздо резче и значительно шире распространены. Это были весьма яркие, преимущественно «ишемические» некробиотические формы, представленные на рис. 1. У некоторых кроликов они встречались во всех исследованных узлах, начиная с 4-х поясничных, причем нередко их насчитывалось до 15 — 20 на одном срезе. Подобные клетки располагались обычно поодиночке или небольшими группами как в глубоких, так и в поверхностных участках узлов среди мало измененных или нормальных нейронов. Таким образом эти наблюдения показывают, что для появления визуально уловимых необратимых изменений в нервных клетках спинальных узлов необходим определенный срок и что у кроликов, убитых спустя 6 час. после перевязки аорты, подобные изменения не успевали развиться во всех тех клетках, которые были поражены и в действительности уже представлялись нежизнеспособными*.

Строма узлов в более краниальных поясничных ганглиях обнаруживала обычно незначительные прогрессивные сдвиги, но в более каудальных узлах ее реакция, особенно к концу 2 суток после снятия зажима, была выражена весьма бурно. В этих ганглиях около мертвых нейронов, тесно к ним прилегая, часто располагались заметно гипертрофированные клеточные элементы с активизированными, набухшими, светлыми ядрами, изогнутыми соответственно очертаниям тела нейрона и иногда обрамлявшими его по всей окружности. В тех случаях, когда под влиянием фиксатора происходила ретракция нервной клетки и между нею и капсулой возникла промежуток, рассматриваемые элементы оставались связанными с нервной клеткой и вместе с нею отступали от капсулы. Все изложенное выше не оставляло сомнения в том, что эти элементы представляли собой обкладочные клетки (с. теллиты) и что их гипертрофия была связана с наличием мертвых нейронов, спутниками которых они являлись. Но этим их реакция далеко не ограничивалась. Они сплошь и рядом проникали в тела погибших нервных клеток, проделывая ряд дальнейших превращений, напоминающих описанные Нажоттом в пересаженных узлах. Их ядра вначале сохраняли свою прежнюю форму, но протоплазма значительно увеличивалась, иногда образуя длинные разветвленные выросты, придающие этим клеткам амебовидный вид (рис. 2). Подобные элементы часто обнаруживали тенденцию прежде всего перемещаться к ядру погибшего нейрона, обволакивали и поглощали его остатки. Как правило, эта своеобразная кариофагия на нашем материале была уже закончена, и от ядра нервной клетки не оставалось никакого следа.

Одновременно происходило рассасывание клеточного тела. При этом лежащие в нем сателлиты приобретали сферическую форму. Их ядра округлялись, становясь овальными или бобовидными. Округлялась постепенно

* Удлинение послеоперационных сроков в опытах с перевязкой аорты не могло содействовать освещению этого вопроса, так как при наложении лигатуры à demeure с удлинением сроков нарастало действие гипоксии и, соответственно, увеличивалось количество необратимо измененных нейронов в узлах.

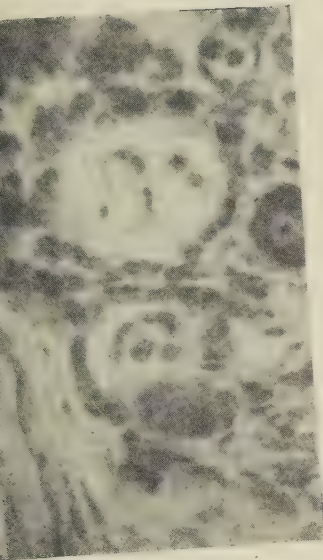


Рис. 2. Резкие разрастания протоплазмы сателлитов, внедрившихся в мертвые нервные клетки. S1. Кролик убит спустя сутки после прижатия аорты на 12 час. Об. 40 ок. 10 X. Ниссель

Рис. 1. «Ишемическая» дегенерация нервной клетки. S1. Кролик убит спустя сутки после прижатия аорты на 6 час. Об. 40, ок. 10 X. Ниссель. Снимок воспроизведен через увеличитель



Рис. 3. Различные фазы формирования решетчатых клеток из сателлитов, проникших в капсулу погибшего нейрона. S1. Кролик пал спустя 41 час после прижатия аорты на 6 час. Об. 40, ок. 10 X. Ниссель, снимок воспроизведен через увеличитель

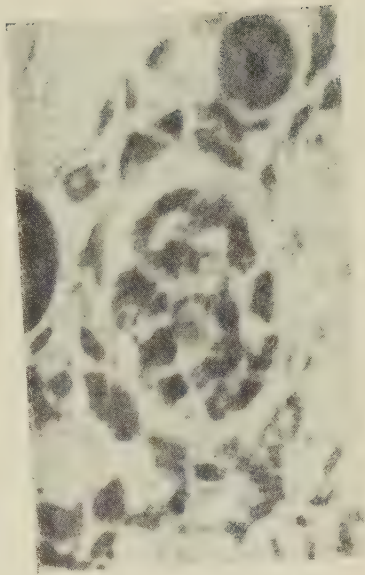


Рис. 4. Заместительный узелок, образовавшийся на месте погибшего нейрона. S1. Кролик убит спустя сутки после прижатия аорты на 12 час. Об. 40, ок. 7 X. Ниссель. Снимок воспроизведен через увеличитель

протоплазма. На более ранних стадиях ее размеры уступали величине ядра, но в дальнейшем она значительно увеличивалась, и в ней появлялась совершенно отчетливая ячеистая структура (рис. 3). Иными словами, эти элементы, производя резорбцию мертвых нейронов, превращались в типичные решетчатые клетки (зернистые шары).

В опытах с пересадками Нажотту не удалось проследить за дальнейшей судьбой фагоцитов подобного генеза. По его данным, резорбция мертвых нейронов сопровождается размножением эндотелиальных клеток, выстилающих внутреннюю поверхность соответствующих капсул, которые и замещают фагоцитированную клетку, образуя резидуальный узелок. Что же касается фагоцитов, то он не смог решить, погибают ли они или мигрируют из узелков, или, быть может, утрачивают свои отличительные свойства и смешиваются с эндотелиальными клетками.

На нашем материале описанной только что смены одних элементов другими при формировании резидуальных узелков не наступало. Напротив, нам неоднократно приходилось видеть, что их образование происходило за счет тех же самых элементов, которые осуществляли фагоцитоз. В подобных случаях количество решетчатых клеток в пределах капсулы погибшей клетке резко нарастало. Их протоплазма, по-видимому, элиминировав перенесенные продукты распада, заметно уменьшалась, хотя еще и не утрачивала полностью своей ячеистой структуры, и эти элементы в своей совокупности образовывали типичный заместительный узелок (рис. 4), иногда содержащий небольшую примесь лейкоцитов.

Таким образом, приведенные наблюдения показывают, что сателлиты играют весьма важную роль в репаративных процессах, что им присущи фагоцитарные свойства и что они могут превращаться в нейронофагов не только при пересадках узлов, как показал Нажотт, но и *in loco*, если их способность к подобным превращениям не была парализована какими-либо вредными агентами, которые вызвали гибель нервных клеток в узлах. Эти данные косвенно подтверждают предположение Б. С. Дойникова⁽⁹⁻¹⁰⁾ о возможности образования макрофагов при дегенерации периферических нервов из шванновских клеток, являющихся гомологами сателлитов чувствительных нервных узлов. Кроме того, они сближают периферическую нейроглию с центральной, элементы которой, как хорошо известно, могут в патологических условиях превращаться в зернистые шары.

Ленинградский научно-исследовательский
нейрохирургический институт
им. А. Л. Поленова

Поступило
13 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. de Buck, L. de Moor, *Le Nerveux*, 2, Fas. 1 (1901). ² В. Ю. Первушин, Диссертация, О нервных и сосудистых связях пояснично-крестцового отдела спинного мозга кролика, Л., 1952. ³ В. П. Курковский, А. Ф. Поликарпов, Н. Шинкарев, *Бюлл. эксп. биол. и мед.*, № 9 (1956). ⁴ J. Nageotte, *R. Soc. Biol.*, 62, 381 (1907). ⁵ J. Nageotte, *Rev. neurol.*, № 21 (1907). ⁶ G. Marinesco, *Rev. neurol.*, № 6 (1907). ⁷ K. Schaffer, *Zs. f. d. ges. Neurol. Psych.*, 1 (1910). ⁸ G. Döring, *Handb. d. speziellen pathol. Anat. u. Histol. von J. E. H. Sars, Henke u. Rossle*, 13, Teil. 5, 249 (1955). ⁹ Б. С. Дойников, *Histol. u. pathol. Arb. über die Grosshirnrinde*, herausg. von Nissl u. Alzheimer, 4, H. 3 (1911); *Избр. по нейроморфологии и невропатологии*, М., 1955, стр. 114. ¹⁰ Б. С. Дойников, *Acta Neuro-Biologica*, 7, № 9 (1913); *Избр. тр. по нейроморфологии и невропатологии*, М., 1955, стр. 75.

Член-корреспондент АН СССР Н. П. ДУБИНИН, Б. Н. СИДОРОВ
и Н. Н. СОКОЛОВ

ГЕНЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

В теории радиобиологии центральным является вопрос об энергетическом и химическом механизме первичного действия радиации на клеточную структуру. Генетические последствия излучений связаны с тем, что энергия радиации изменяет молекулы, входящие в состав хромосом, т. е. молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) и белков.

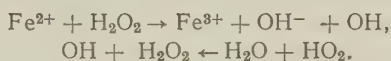
Механизм действия радиации может иметь характер прямого и непрямого эффекта. При прямом действии изменяемые молекулы, независимо от того входят ли они в состав сухого вещества или находятся в водном растворе, сами непосредственно поглощают энергию радиации. В случае непрямого действия эффект радиации на водную систему осуществляется главным образом благодаря взаимодействию изменяемых молекул со свободными радикалами (H , OH , HO_2), образуемыми в результате радиолиза воды.

Первый этап развития теории радиогенетики был связан с разработкой принципов прямого действия радиации на генетический материал с позиций теории мишени (^{1,2}). Однако последние 10—15 лет проходили под знаком усиленного развития теории непрямого действия радиации (³⁻⁶). Наиболее существенным в обосновании этой теории явилось открытие различных модифицирующих факторов, входящих в условия облучения (⁷). Среди них особое значение имело обнаружение «кислородного эффекта» (⁸), влияния температуры, влажности, возможности химической защиты от радиации (⁹) и др. Все это послужило основанием для предположения, что косвенное действие радиации весьма эффективно и что оно обусловлено влиянием продуктов радиолиза воды, составляющей основную массу живых тканей. Рядом авторов было обнаружено, что эффект свободных радикалов OH и HO_2 , полученных химическим путем, в опытах *in vitro*, при их действии на растворы ДНК и других полимеров оказался сравнимым с действием рентгеновских лучей (¹⁰⁻¹³). Эти открытия, казалось, дали возможность разграничить прямое действие радиации от непрямого, так как в первом случае предполагалось, что последствия эффекта радиации не могут быть модифицированы факторами внешними по отношению к изменяемой молекуле — в частности казалось невозможным применить химическую защиту от прямого действия радиации. Однако в ряде работ (^{14,15}) было обнаружено, что энергия радиации, полученная молекулой при облучении твердого вещества, может мигрировать к другим молекулам. Таким путем добавленное вещество может защищать данные молекулы, если оно снимает с них энергию или увеличивает их радиочувствительность, если оно передает им энергию (^{16,17}). В результате оказалось, что «кислородный эффект», влияние температуры и химическая защита свойственны как косвенному, так и прямому эффекту радиации (^{18,19}).

В свете этих данных встала задача разработать новые методы для разграничения между прямым и непрямым эффектом радиации на клеточную структуру, и в частности на хромосомы. Одним из путей для решения этой задачи является дифференциальный, в отношении прямого и косвенного действия, анализ разных форм химической защиты (²⁰).

Обращаясь к теории непрямого эффекта радиации, необходимо иметь в виду, что ее центральным положением является идея, что свободные радикалы поражают структуры живой клетки, в том числе и генетический материал. То, что при радиолизе молекула воды образует свободные радикалы $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$ и затем $\text{HO}_2\cdot$, очевидно из данных радиационной химии. Однако прямых экспериментальных доказательств того, что эти радикалы способны поражать структуры живой клетки, мы до сих пор не имеем. Все соображения о непрямом действии радиации на хромосомы построены на допущении, что такого влияния следует ожидать. Учитывая, что экспериментальное доказательство самого факта радиобиологического эффекта свободных радикалов имеет существенное значение для всей теории первичного действия радиации на живую клетку, мы провели опыты по вызыванию хромосомных перестроек в клетках корешков лука под действием свободных радикалов, полученных внутри клетки химическим путем.

Первый опыт такого рода был осуществлен при помощи введения в клетки двухвалентного железа и перекиси водорода (реакция Фентона). Известно (^{21, 22}), что в этих условиях образуются радикалы $\cdot\text{OH}$ и $\text{HO}_2\cdot$:



Появление радикалов $\cdot\text{OH}$ и $\text{HO}_2\cdot$ обуславливает сильные окислительные свойства реактива Фентона.

В нашей работе, в первой серии опытов, проросшие семена лука сначала в течение часа подвергались обработке 0,001 М раствора закисного сернокислого железа (FeSO_4), которое проникало внутрь клетки, а затем на один час погружались в 0,006 М или 0,01 М раствор перекиси водорода. Воздействие осуществлялось на ядра, находящиеся в стадии интерфазы, в период перед первым делением в инициальных корешках лука, когда клетки еще не делятся, а растут путем вытягивания. Частота хромосомных перестроек учитывалась по наличию хромосомных и хроматидных мостов и фрагментов во время первого деления клеток на стадии анафаза — телофаза.

Таблица 1

Частота хромосомных перестроек под действием свободных радикалов, образованных внутри клетки химическим путем (реактив Фентона)

Растворы	Концентрация в М	Время действия в час.	Общее число изученных анафаз	Число анафаз с хромосомными перестройками	
				абс.	в %
$\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	0,001	1	550	200	$12,90 \pm 0,90$
$\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	0,006	1	933	231	$24,76 \pm 1,42$
$\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	0,001	1	2 949	37	$1,22 \pm 0,20$
$\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	0,001	1	1 049	19	$1,81 \pm 0,41$
$\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	0,006	1	1 645	57	$3,47 \pm 0,45$
$\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	0,01	1	1 159	58	$5,00 \pm 0,64$
$\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	0,001	1 — сразу после приготовления смеси	702	10	$1,42 \pm 0,45$
$\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	0,006	1 — через 15 мин. после приготовления смеси	81 295	12	$0,93 \pm 0,26$

Эти опыты сопровождалось изучением частоты хромосомных перестроек в пяти контрольных сериях: 1) семена без воздействия; 2) обработанные раствором 0,001 М FeSO_4 ; 3) обработанные 0,006 М или 0,01 М H_2O_2 ;

4) обработанные раствором, содержащим смесь из 0,001 М FeSO₄ и 0,006 М H₂O₂, сразу же после приготовления смеси и 5) то же — через 15 мин. после приготовления смеси.

Данные табл. 1 показывают, что свободные радикалы, химически полученные внутри клетки, обладают сильным генетическим эффектом. Во всех контрольных сериях, кроме серии с перекисью водорода, где отмечается слабый эффект, не обнаруживается никаких изменений в частоте появления хромосомных перестроек по сравнению с естественной частотой. На рис. 1 (см. вклейку к стр. 73) приведены микрофотографии клеток, в которых хромосомные перестройки были вызваны действием свободных радикалов, образованных внутри клетки химическим путем. Результаты наших опытов ясно показывают, что свободные радикалы, полученные химическим путем, эффективно изменяют наследственные структуры. Вполне естественно, что свободные радикалы, обладающие кратким сроком жизни, эффективны только в случае их образования внутри живой клетки, что ясно следует из данных табл. 1, где показана неэффективность предварительно смешанных реактивов. Более того, поскольку срок жизни свободных радикалов равен $2 \cdot 10^{-7}$ сек., то их генетический эффект имеет характер локального и мгновенного действия. Только благодаря тому, что химически полученные свободные радикалы образуются в непосредственной близости от хромосом, они в состоянии вызвать их мутационные преобразования.

Следует отметить, что методика наблюдений не позволяла нам учесть все типы хромосомных перестроек, возникавших под действием свободных радикалов, так как при такого рода цитологическом анализе все типы хромосомных перестроек, не связанных с образованием мостов и фрагментов, не обнаруживаются, и появление симметричных взаимных транслокаций, инверсий, нехваток и дупликаций ускользает от учета. Следовательно, зарегистрированное нами количество клеток, измененных под действием свободных радикалов (24, 76%), является лишь частью общего числа клеток, претерпевающих генетические изменения. На самом деле это количество значительно больше. Таким образом, в наших опытах, которые при этом не отражают условий максимально возможного действия свободных радикалов, полученных химическим путем, их эффективность была очень велика.

Известно ⁽²³⁾, что химическим путем свободные радикалы OH и HO₂ образуются во многих восстановительных системах, включающих реакцию переноса электронов. Одним из примеров подобного рода служит реакция аскорбиновой кислоты и перекиси водорода. Второй опыт по вызыванию генетических эффектов путем реакции хромосом со свободными радикалами, образующимися химическим путем и был осуществлен нами с помощью использования этой реакции. При этом вначале в клетку вводилась аскорбиновая кислота, а затем перекись водорода. Результаты этого опыта представлены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, свободные радикалы OH и HO₂, получаемые в клетке химическим путем при реакции аскорбиновой кислоты с перекисью водорода, так же как и при действии реактивом Фентона, обладают значительной эффективностью при вызывании хромосомных перестроек. Среди этих данных следует отметить некоторую эффективность самостоятельного влияния перекиси водорода. Генетический эффект перекиси водорода установлен для небольшого количества случаев ⁽²⁴⁾. Наши опыты указывают на эффективность перекиси водорода при вызывании хромосомных перестроек, однако удельный вес этого влияния незначителен в сравнении с эффектом свободных радикалов OH и HO₂.

Работа показала, что при влиянии реактива Фентона и других восстановительных систем мы имеем дело с сильно действующим мутагенным фактором, который может быть использован как для разработки теоретических проблем первичного эффекта на хромосомы, так и в практике получения хозяйственно ценных мутантов. Большой интерес представляет провести сравнительный анализ спектра генетических изменений при действии химическим

Частота хромосомных перестроек, вызванных действием свободных радикалов, полученных внутри клетки химическим путем (аскорбиновая кислота + перекись водорода)

Растворы	Концентрация в М	Время действия в час.	Общее число изученных анафаз	Число анафаз с хромосомными перестройками	
				абс.	в %
аскорбиновая кислота + H_2O_2	0,001 0,006	1 1	1 408	153	$10,87 \pm 0,83$
аскорбиновая кислота + H_2O_2	0,001 0,006	2 1	1 026	102	$9,94 \pm 0,96$
вода (контроль)			2 949	37	$1,22 \pm 0,02$
аскорбиновая кислота H_2O_2	0,001 0,01	1 1	1 358 1 645	23 57	$1,69 \pm 0,34$ $3,47 \pm 0,45$
аскорбиновая кислота + H_2O_2	0,001 0,006	1 — сразу же после приготовления смеси	1 106	28	$2,53 \pm 0,47$

полученных свободных радикалов. В этом случае химическая определенность мутагенного действия, связанная с влиянием на хромосомы радикалов OH и HO_2 , открывает большие перспективы для анализа природы химического мутагенеза.

Таким образом, на примере вызывания хромосомных перестроек впервые показано, что свободные радикалы OH и HO_2 обладают способностью эффективно поражать структуры живой клетки. Вопрос об удельном весе эффекта свободных радикалов при воздействии на клетку ионизирующих излучений, конечно, не может быть решен в опытах по действию радикалов, полученных химическим путем. Однако в последнем случае мы имеем возможность точно идентифицировать действие химической защиты с погашением эффекта определенных радикалов. Выяснение соотношения химической защиты против свободных радикалов, получаемых химическим путем внутри живой клетки и, соответственно, против действия ионизирующих излучений, позволит вскрыть конкретное соотношение прямого и непрямого действия радиации на наследственные структуры и по новому подойти к анализу проблемы различной радиочувствительности. Опыты в этих направлениях нами ведутся.

Институт бисфизики
Академии наук СССР

Поступило
8 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Delbrück, Nachr. Ges. Wiss. Gottrugen (Math.-Phys. Kl. Biol) **1**, 223 (1935).
² D. E. Lea, Actions of Radiation on Living Cells, Cambridge, 1947. ³ O. Risse, Strahlentherapie, **34**, 581 (1929). ⁴ H. Fricke, Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol., **2**, 241 (1934). ⁵ I. Wiess, Nature, **153**, 748 (1944). ⁶ В. Дейл, Радисбиология, ИЛ, 1955, 207. ⁷ Б. Н. Сидоров, В. В. Хвостова, Итоги науки, ИЛ, 1959. ⁸ J. M. Thoday, I. Read, Nature, **163**, 133 (1949). ⁹ Сборн. Радисбиология, ИЛ, 1955. ¹⁰ F. S. Dainton, Nature, **160**, 268 (1949). ¹¹ G. Shoels, E. Stein, T. Wess, Nature, **164**, 709 (1949). ¹² J. A. V. Butler, K. A. Smith, Nature, **165**, 847 (1950). ¹³ I. Limperos, W. A. Mosher, Roent. and rad. ther., **63**, 680 (1950). ¹⁴ P. Alexander, A. Charlesby, Nature, **173**, 578 (1954). ¹⁵ P. Alexander, A. Charlesby, Proc. Roy. Soc. A **230**, 136 (1955). ¹⁶ R. Setlow, B. Doyle, Radiation Res., **2**, 15 (1955). ¹⁷ P. Alexander, A. Charlesby, M. Ross, Proc. Roy. Soc. A **223**, 392 (1954). ¹⁸ Р. Александер, А. Чарлсби, Вопросы радисбиологии, ИЛ, 1956, стр. 84. ¹⁹ P. Alexander, Advance in Radiobiology, Edinburg — London, 1957, p. 8. ²⁰ Н. П. Дубинин, Б. Н. Сидоров, Н. Н. Соколов, ДАН, **126**, № 1 (1959); **126**, № 2 (1959)*. ²¹ E. A. Abel, Monatsh., **79**, 757 (1948). ²² F. Haber, J. Weiss, Proc. Roy. Soc., A **147**, 332 (1934). ²³ K. G. K. Bacon, Faraday Soc., **42**, 140 (1946). ²⁴ Radiation Biology, ed. Hollender, **2**, 1956.

* В статьях, напечатанных в ДАН, т. 126, №№ 1 и 2, название учреждения, в котором выполнены работы, указано неверно; обе работы выполнены в Институте биофизики Академии наук СССР.

Э. А. ЖЕБРАК

ФОТОПЕРИОДИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ТЕТРАПЛОИДНОЙ И ДИПЛОИДНОЙ ГРЕЧИХИ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 11 V 1959)

Общеизвестно, что с изменением числа структурных элементов ядра (хромосом) у растений изменяются многие физиологические и биохимические свойства, в том числе и фотопериодическая реакция, т. е. реакция растений на продолжительность световой части суток. Установлено также, что тетраплоидные и диплоидные формы одних и тех же сортов по-разному относятся к изменению длины световой части суток.

В этом отношении представляют интерес исследования Майима ⁽¹⁾, который установил, что тетраплоидные растения риса росли медленнее, позднее выколашивались и позднее цвели, чем диплоидные, но при выращивании тетраплоидных растений в условиях короткого дня они зацветали на 12 дней раньше, чем диплоиды. Эрнст ⁽²⁾ обнаружил, что при выращивании тетраплоидных растений *Antirrhinum majus* L. в условиях короткого дня благоприятного для диплоидного родительского вида, у них задерживалось развитие и созревание, в то время как в условиях длинного дня они созревали раньше. О'Мара ⁽³⁾ установил, что при удвоении числа хромосом у ржи настолько нарушался физиологический баланс растения, что для него стала необходимой иная продолжительность световой и темновой частей суток. Им же было установлено, что при изменении фотопериодических условий тетраплоидные растения ржи завязывали гораздо больше семян.

Необходимость наших исследований по изучению фотопериодической реакции тетраплоидной гречихи вытекала из опытов автора по разработке агротехники культуры полиплоидной гречихи в условиях БССР ⁽⁴⁾.

Полиплоидные растения у большинства видов, так же как и те формы, которые были использованы в наших опытах, характеризуются более длинным периодом вегетации по сравнению с их диплоидными родителями. Наши опыты проводились с полиплоидной гречихой (межсортовым амфидиплоидом), экспериментально созданной А. Р. Жебраком в 1947 г. В полевых условиях длина вегетационного периода у этого полиплоида, в зависимости от сроков сева, варьирует от 86 до 95 дней ⁽⁴⁾, а в отдельные годы затягивается еще дольше. Период вегетации у полиплоидов несколько длиннее, чем у исходных диплоидных форм.

В данных опытах по изучению фотопериодической реакции удалось также установить как общую продолжительность вегетационного периода полиплоидных форм гречихи, так и степень превышения его по сравнению с исходными диплоидами.

Опыты по изучению фотопериодической реакции проводились в глиняных сосудах с двукратной повторностью. В каждый из 8 сосудов высаживалось по 6 проростков. В процессе опыта в сосудах №№ 1 и 7 отдельные растения погибли, в 6-м сосуде с 5 растениями *Fagopyrum esculentum* оказалось одно растение *Fagopyrum tataricum*. Это растение исключено из учета, и число семян на нем (384) указано особо. Четыре сосуда было с тетраплоидными растениями и четыре сосуда — с диплоидными. Четыре сосуда по два каждого сорта все время находились на естественном дневном освещении, а другие четыре — на 9-часовом дне. Сосуды с 9-часовым освещением

затемнялись специальными светонепроницаемыми колпаками с 6 час. вечера до 9 час. утра.

Семена гречихи были положены в чашки Петри на прорастание 8 июня. После появления корешков проростки были посажены в сосуды — по 6 в каждый сосуд: тетраплоиды — в сосуды №№ 1—4, диплоиды — в сосуды №№ 5—8. С момента появления двух семядольных листьев, с 18 июня, началось затемнение опытных растений в сосудах №№ 1, 3, 5 и 7, которое продолжалось до начала побурения первых плодов на опытных растениях.

Начиная с 28 июня стало заметным отставание в росте и размере листьев опытных растений, находящихся на укороченном 9-часовом дне. Образование бутонов стало заметно с 4 июля, когда появились бутоны в сосудах №№ 2, 3, 4, 5, 6 и 8. 6 июля появились бутоны и на растениях остальных двух сосудов. 8 июля зацвели растения сосуда № 8, 10 VII № 6, 12 VII № 4, 14 VII №№ 1, 2, 3, 5, 7. Сравнивая начало цветения тетраплоидных растений (в первых четырех сосудах) и диплоидных (сосуды №№ 5—8), следует отметить, что цветение диплоидных растений гречихи наступило на 4 дня раньше, чем цветение тетраплоидных. Если же сравнить начало цветения диплоидных растений, находящихся на естественном длинном дне и на укороченном 9-часовом, то оказывается, что цветение первых наступило на 6 дней раньше, чем на последних. Тетраплоидные же растения, находившиеся на естественном освещении, зацвели на 1 день раньше, чем находившиеся на укороченном дне. И, наконец, тетраплоидные растения, находившиеся на укороченном 9-часовом дне, зацвели в один и тот же день с диплоидными растениями на таком же укороченном дне. Следовательно, укороченный 9-часовой день задерживает наступление цветения у диплоидов сильнее, чем у тетраплоидов; и сближает сроки наступления цветения у диплоидов и тетраплоидов. Сокращение же дневного освещения до 9 час. задерживает наступление цветения как у диплоидной, так и у тетраплоидной гречихи: у диплоидов на 5—6 дней, а у тетраплоидов всего на 1 день.

Сосуды с растениями ежедневно поливались до полного увлажнения почвы. Вследствие этого растения в течение всего вегетационного периода имели зеленые листья и стебли.

Побурение плодов началось к 20 VIII. Во избежание осыпания и потери плодов они по мере созревания собирались. Первый сбор плодов был произведен 22 VIII, второй — 30 VIII, третий — 10 IX и полная уборка плодов со всех растений 28 IX. Динамика созревания плодов приведена в табл. 1.

Из рассмотрения данных табл. 1 видно, что растения, выращиваемые на укороченном дне (сосуды №№ 1, 3, 5 и 7) завязали очень мало плодов: на 11 тетраплоидных растениях сосудов №№ 1 и 3 завязалось всего 30 плодов, или менее 3 плодов на растение. На 10 диплоидных растениях сосудов №№ 5 и 7 завязалось 11 плодов, т. е. меньше двух плодов на растение. На 12 тетраплоидных растениях сосудов №№ 2 и 4, выращивавшихся на естественном освещении, образовалось 608 плодов, или немногим больше 60 плодов на

Таблица 1

№№ сосудов	Число растений	Число плодов					Вес 1000 плодов в г
		22 VIII	30 VIII	10 IX	28 IX	Всего	
1	5	3	1	1	5	10	38
2	6	16	52	75	145	288	30,9
3	6	3	5	1	11	20	34
4	6	44	130	60	86	320	28,7
5	6	2	0	3	4	9	21,0
6	5	89	22	17	0	128	20,0
						+384	
7	4	2	0	0	0	2	20,0
8	6	150	32	7	1	192	17,4

растение. В тех же условиях выращивания на 11 диплоидных растениях сосудов №№ 6 и 8 образовалось 320 плодов, что составляет около 30 плодов на растение. Таким образом, при нормальном обеспечении растений водой и питательными веществами тетраплоидные растения в состоянии образовывать значительно больший урожай, чем диплоидные. Что касается времени

образования основной массы плодов, то во всех четырех сосудах с диплоидными растениями образование и созревание плодов практически закончилось 1 IX, а в сосудах с тетраплоидными растениями к этому времени образовалось меньше 50%, т. е. фактическое число плодов за этот период тетраплоидов было меньше, чем у диплоидов.

Период вегетации при обеспечении водой и питательными веществами тетраплоидов сильно растянут, причем особенно удлинен период от цветения до созревания. Плодообразование у тетраплоидов наиболее интенсивно идет в конце вегетации. Поэтому при сравнительном сортоиспытании тетраплоидов и диплоидов нужно учитывать эти биологические особенности тетраплоидов.

Степень развития вегетативной массы определялась измерением высоты стебля и учетом числа ветвей. Высота стебля у тетраплоидных растений выращивавшихся на укороченном дне, варьирует от 20 до 41 см, в среднем 30 см. Высота стебля тетраплоидных растений на естественной длине дня варьирует от 55 до 76 см, в среднем 67 см. Высота стебля диплоидных растений на укороченном дне варьирует от 17 до 42 см, в среднем 25 см. Высота стебля у диплоидных растений на естественной длине световой части суток варьирует от 32 до 48 см, в среднем 46 см. Число ветвей у растений, выращиваемых на укороченном дне, меньше, чем соответствующих групп растений, выращиваемых на естественной длине дня.

Из сопоставления этих показателей видно, что затемнение сильно задерживает рост стебля у обеих групп растений. Но высота стебля у диплоидных все же меньше, чем у тетраплоидов.

Абсолютный вес плодов как у тетраплоидной, так и у диплоидной гречихи при выращивании их на укороченном дне не уменьшился. Так как число плодов при затемнении очень мало, то их размер и вес при пересчете на 1000 оказался даже выше, чем у растений, выращиваемых на естественной длине дня.

Дополнительно удалось установить различное отношение диплоидных и тетраплоидных форм к пониженным температурам. Два сосуда — №№ 5 и 6 оказались ночью во второй половине сентября на открытом месте и подверглись действию легкого ночного заморозка. При этом оказались целыми побитыми листья диплоидных растений, а листья тетраплоидных растений в тех же условиях остались живыми и зелеными.

Из всего изложенного можно сделать следующие выводы:

1) Гречиха (*Fagopyrum esculentum*) западного экотипа — как диплоидная, так и тетраплоидная — является растением длинного дня. Сокращение световой части суток до 9 час. угнетает развитие вегетативной массы, задерживает наступление цветения и сильно уменьшает плодообразование.

2) Сокращение продолжительности световой части суток тормозит наступление цветения у диплоидной гречихи сильнее, чем у тетраплоидной. Тетраплоидные растения с более интенсивно зелеными листьями оказались в состоянии и при затемнении приступить к цветению более быстро.

3) Плодообразование у диплоидных растений протекает более быстрее, чем у тетраплоидных. Вегетационный период у тетраплоидных форм удлиняется в основном за счет растянутого периода цветения. Плодообразование у тетраплоидных растений идет интенсивно и во второй половине вегетационного периода.

4) Тетраплоидные растения при наличии влаги и питательных веществ потенциально более продуктивны, а следовательно и более урожайны.

5) При сравнительном конкурсном сортоиспытании уборку тетраплоидных растений следует производить после их полного вызревания.

Поступило
10 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. J. Majima, J. Genetics, 16, 190 (1941). ² H. Ernst, Ber. Dtsch. b. Ges., 59, 351 (1941). ³ J. G. O'Mara, Am. Naturalist, 76, 386 (1942). ⁴ Э. А. Жебрак, Изв. АН БССР, № 1, 57 (1956). ⁵ А. Р. Жебрак, ДАН, 101, № 6 (1956).

Э. П. БИТЮКОВ

К ВОПРОСУ О СУТОЧНЫХ ВЕРТИКАЛЬНЫХ МИГРАЦИЯХ САЛАКИ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 22 V 1959)

При комплексных исследованиях факторов среды, оказывающих влияние на распределение салаки в Финском заливе, начиная с осени 1956 г., в работах нашего института особое внимание обращалось на суточные вертикальные миграции этой рыбы. Для изучения этого вопроса проводились повторные одночасовые траления по одному месту и одним галсом. Из каждого улова бралась проба рыб для изучения суточного ритма питания салаки. Содержимое желудков анализировалось по общепринятой количественно-весовой методике, но отдельно из переднего и заднего отделов желудка — чтобы судить о степени переваривания пищевых объектов. Всего для этой цели была использована 471 рыба.

Картина вертикального распределения салаки в течение суток рисуется для навигационного периода в следующем виде. Сразу же с наступлением светлого времени салака концентрируется в 10-метровом придонном слое. Об этом свидетельствуют не только четкие записи эхолота, но и величина улова рыбы, не претерпевающая с этого времени и до сумерок значительных изменений. С заходом солнца уловы резко падают, и вскоре трал начинает приходить пустым. Записи эхолота показывают, что в это время рыба поднимается к поверхности, концентрируясь на глубине 10—20 м. Указанное вертикальное распределение салаки является характерным для всего Балтийского моря, отличаясь лишь деталями.

Как известно, общепринятая теория, объясняющая причину суточной вертикальной миграции планктоноядных рыб, сводится к тому, что рыба в поисках корма поднимается к поверхности вслед за мигрирующими кормовыми планктонными организмами, которыми она активно питается в поверхностных слоях в зоревые часы. Однако материалы по суточному ритму питания салаки Финского залива и сопоставление его с суточным вертикальным распределением ее кормовых организмов привели нас к несколько иной интерпретации суточной вертикальной миграции этой рыбы.

Салака Финского залива по составу своей пищи сходна с салакой Рижского залива⁽⁸⁾, но резко отличается от салаки открытых частей Балтийского моря⁽⁷⁾. В летне-осенний период основным кормовым компонентом салаки в восточной части Финского залива является *Limnocalanus grimaldii* (Guerne), а второстепенными — *Mysis oculata* var. *relicta* Lov., *Mysis mixta* Lill., *Pontoporeia femorata* Kr., *P. affinis* Lind. В весенний и осенний периоды салака питается преимущественно придонными организмами — мизидами и амфиподами. Для западной части Финского залива основным компонентом питания в течение всего периода нагула являются мизиды.

Суточный ритм питания салаки проанализирован по материалам трех месяцев — мая, сентября и октября. Из рис. 1 видно, что суточный ритм питания салаки характеризуется наличием двух максимумов, приходящихся, однако, в разные сезоны на разные часы: в мае и сентябре — на 8 и 20 час., а в октябре, в связи с укорочением светлой части суток, на 11 и 17 час.

Отмеченный двувершинный ритм питания характерен также для салаки Рижского залива⁽⁸⁾, причем ее максимумы питания во второй половине дня

совпадают во времени с полученными нами для салаки Финского залива. Однако первый максимум питания салаки в Рижском заливе приходится на ночное время (2—4 часа), а в Финском заливе — на светлое время суток. Для салаки открытых частей Балтийского моря (?) на протяжении суток прослеживается один цикл потребления пищи с максимумом накормленности в конце дня (18—19 час.). Указанные отличия, несомненно, связаны с различием в составе пищи, а также с некоторыми особенностями биологии и самой рыбы и ее кормовых объектов.

При выяснении причины суточной вертикальной миграции салаки нами используется, преимущественно, материал, относящийся к сентябрю. Это

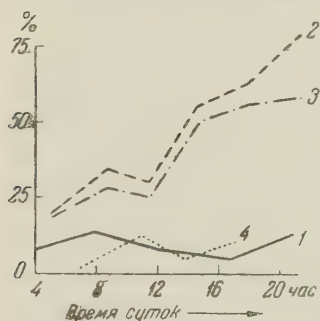


Рис. 1. Суточный ритм питания салаки. 1 — общий индекс наполнения желудка в мае, 2 — то же в сентябре, 3 — то же в сентябре, 4 — частный индекс наполнения желудка лимнокалянусом

связано не только с тем, что ритм питания во всех трех сезонах, как было уже указано, одинаков и разница проявляется только в снижении интенсивности питания в весеннее и осеннее время, но и тем, что летний период является более существенным для нагула рыбы.

Как видно из рис. 1, основным кормовым объектом в этот период является лимнокалянус, частный индекс которого в рационе салаки к вечеру неуклонно повышается, что говорит о потреблении этого рачка в течение светлого времени суток. К сожалению, мы не располагаем ночным материалом, несмотря на попытки «прицельного» траления донным тралом на укороченных ваерах, однако на основании наших данных (рис. 1) следует предположить, что в ночное время рыба не питается. Причиной этого является не только тот факт, что в ночные часы салака не может потреблять планктонных рачков, поскольку она их не видит, но и тем, что в это время су-

ток наблюдается топографическое разьединение салаки и ее кормовых объектов. Мизиды и амфиподы являются обитателями придонных слоев Финского залива, что можно заключить из следующего: они попадают, как правило

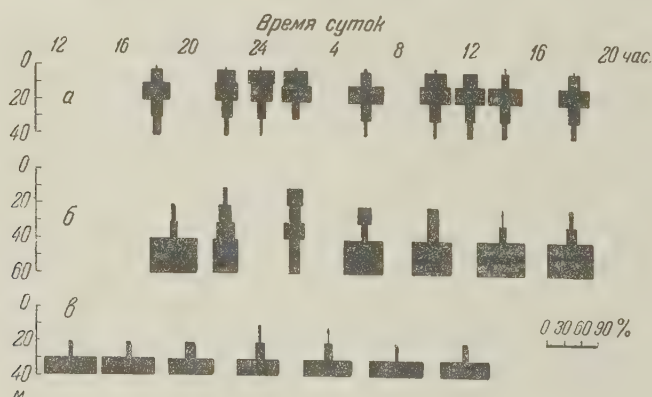


Рис. 2. Суточное вертикальное распределение лимнокалянуса в мае (а), июне (б) и сентябре (в)

лишь в количественный трал для лова придонного планктона; отсутствие их в ловах, сделанных сетью Джеди, заставляет предполагать, что они не совершают суточных вертикальных перемещений, оставаясь около дна. Третий, и основной, ингредиент питания салаки — лимнокалянус, будучи ходолюбивым планктером, если и совершает в этот период вертикальные миграции в течение суток, то очень небольшого диапазона, не поднимаясь выше слоя температурного скачка (рис. 2 в).

Благоприятные термические условия толщи воды в мае позволяют лимнокалянусу обитать во всей толще воды, придерживаясь поверхностных горизонтов (рис. 2 а). Салака в этот период совершает суточную вертикальную миграцию обычного типа, поднимаясь ночью в поверхностные горизонты 10—12 м, т. е. в зону концентрации рачка в этот сезон. Однако в пищевом районе этого периода лимнокалянус занимает исключительно скромное место — основным кормовым объектом салаки в мае являются мизиды и амфиподы.

В октябре салака также питается преимущественно мизидами и амфиподами, по-прежнему совершая регулярные суточные вертикальные перемещения. Недостаточное охлаждение поверхностного слоя воды не позволяет лимнокалянусу даже в ночное время подниматься выше глубины 25—30 м, на которой залегает слой скачка. Салака, однако, этот слой ночью преодолевает, поднимаясь в значительно более поверхностные горизонты (15—20 м).

Таким образом, сопоставление картины суточного ритма питания салаки и суточного вертикального распределения ее кормовых объектов показывает, что вертикальные перемещения салаки в течение суток не вызываются кормовым фактором.

С указанным несоответствием столкнулась А. П. Сушкина⁽⁸⁾ в своих исследованиях питания салаки Рижского залива, а также Н. Н. Спасский и Л. А. Риттих⁽⁷⁾. Первый исследователь на основании анализа своего материала по питанию этой рыбы приходит к выводу, что салака в течение суток питалась в одном горизонте и не производила значительных миграций. Последнее, однако, противоречит общепринятому положению о наличии у салаки суточной вертикальной миграции. Н. Н. Спасский и Л. А. Риттих⁽⁷⁾, придерживаясь традиционного положения о том, что вертикальные перемещения салаки, как планктонофага, в течение суток вызываются перемещением планктона, которым рыба питается, связывают указанное несоответствие суточного ритма питания салаки открытой части Балтийского моря и ритма суточных вертикальных перемещений планктеров с атавизмом — сохранением некоторых приспособительных черт ее океанического предка. Они считают, что за послеледниковый период (около 10—15 тыс. лет) салака в процессе приспособления к суровым условиям жизни в Балтийском море не смогла избавиться от суточных вертикальных миграций, хотя биологический смысл последних в значительной мере утрачен.

Такое понимание природы поведения салаки нам представляется несколько спорным, так как оно недоучитывает реальных взаимоотношений организма и среды.

Одна из первых попыток выяснения причин суточных перемещений рыб с учетом таких реальных взаимоотношений была сделана П. Л. Пирожниковым⁽⁶⁾. Он обратил внимание на то, что стадо муксуна в районе мыса Мостях (бухта Тикси) не держится постоянно в местах с благоприятными условиями нагула, а периодически мигрирует в прибрежную зону, в которой корм практически отсутствует. Оказалось, что причиной этой горизонтальной миграции муксуна является пониженное содержание кислорода на местах нагула. Начинаяющееся угнетение дыхания является сигналом к откочевке рыбы в прибрежные участки с благоприятным кислородным режимом. Обмен веществ у муксуна здесь проходит нормально, но вскоре недостаток пищи побуждает рыбу перемещаться в зону с богатыми кормовыми ресурсами, но с неблагоприятным для этого вида кислородным режимом.

Однако для ряда планктоноядных рыб можно установить не только подобную безусловнорефлекторную, но и условнорефлекторную связь со светом^(2,3). У рыбы, отыскивающей пищу с помощью зрения, вырабатывается условный рефлекс на свет, который является сигналом для питания.

Салака Балтийского моря, особенно его северо-восточной части и заливов, находится в суровых термических условиях. Исследования П. Н. Бри-

зиновой ⁽¹⁾ и Л. Н. Марковой ⁽⁴⁾ показали, что оптимальными условиями обмена веществ у салаки является температура воды около 10—12°, находящаяся на глубине не ниже 15—20 м. Эти данные и наши материалы позволяют высказать гипотезу о приспособительном характере суточной вертикальной миграции салаки к термическим и трофическим условиям жизни в Финском заливе.

Суровые температурные условия в придонных слоях — неблагоприятный фактор для обмена веществ у салаки. Поэтому нахождение рыбы в поверхностных горизонтах, более теплых по сравнению с придонными, имело бы для салаки несомненное преимущество, повышая у нее обмен веществ. Однако, поскольку основные объекты питания находятся только в холодном придонном слое, салака вынуждена опускаться туда за кормом. Салака питается активно, что она может осуществить только в светлое время суток. Свет в данном случае становится условным сигналом — рыба уходит в холодную придонную воду для питания. С наступлением темноты салака, избегая низких температур, быстро поднимается в поверхностные теплые воды, где пищеварение и обмен веществ проходят более интенсивно. Затем рассвет, являясь сигналом питания, вновь побуждает рыбу мигрировать в придонные слои.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт озерного и речного
рыбного хозяйства

Поступило
6 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. Н. Бризинова, Изв. Всесоюз. научн.-иссл. инст. озерн. и речн. рыбн. хоз., 29 (1949). ² С. Г. Зуссер, Тр. совещ. по физиол. рыб, в. 8 (1958). ³ С. Г. Зуссер, Тр. Всесоюз. научн.-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океанограф., 36 (1958). ⁴ Л. П. Маркова, Изв. Всесоюз. научн.-иссл. инст. озерн. и речн. рыбн. хоз., 29 (1949). ⁵ И. И. Николаев, Тр. Балтийск. научн.-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океанограф., в. 2 (1956). ⁶ П. Л. Пирожников, Тр. Всесоюз. гидробиол. общ., 5 (1953). ⁷ Н. Н. Спасский, Л. А. Риттих, Тр. Балтийск. филиала Всесоюз. научн.-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океанограф., в. 1 (1955). ⁸ А. П. Сушкина, Тр. Всесоюз. научн.-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океанограф., 26 (1954).

М. И. ГОЛЬДИН и Н. Г. ВОСТРОВА

НОВЫЙ ШТАММ ИЗ ГРУППЫ ВИРУСА МОЗАИКИ ТАБАКА, ДАЮЩИЙ ВНУТРИЯДЕРНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 15 V 1959)

Новые данные о вирусе мозаики табака (в. м. т.), которые были получены, главным образом, за последнее десятилетие, все больше и больше удаляют нас от того классического определения этого вируса, которым мы пользуемся уже на протяжении более 50 лет.

Холмс (2), Прайс и Фонэ (4), Стовер (5), Листер и Срэш (3) и др. дали описание различных штаммов в. м. т., отличающихся от обычного тем, что они вызывают у томатов побурение между жилками, скручивание листьев, у бобовых общую мозаику, у табаков местные поражения, некрозы сосудов и хлоротическую мозаику.

Гольдиным (1) описан подорожниковый штамм в. м. т., который вообще не вызывает заболевания у томатов, а у табаков образует мозаику.

В 1948 г. Вудсом и Экком (6) был впервые описан штамм CI в. м. т., дающий внутриядерные кристаллические включения. В конце 1957 г. нами был обнаружен вирус, по внешним симптомам на различных растениях и по ряду других признаков неидентичный штамму CI, который, помимо включений в плазме, образует также внутриядерные включения. По месту его обнаружения этот вирус назван казахским штаммом из группы в. м. т. Это первый случай обнаружения в нашей стране вируса растений, вызывающего образование внутриядерных включений.

На листьях табака, зараженных казахским вирусом, на 7—10 день после заражения и в дальнейшем на незараженных листьях появляются отдельные округлые светло-зеленые или желто-оранжевые пятна, 1—5 пятен на лист. На протяжении 5—10 дней пятна постепенно увеличиваются в размере и превращаются в кольца или в характерные поражения между жилками в виде елочки. Очень часто центр кольца некротизируется. Эти симптомы на табаках и других растениях весьма сходны с симптомами, характерными для вируса кольцевой пятнистости табака. Кроме этих образований, на многих листьях табака, зараженного казахским вирусом, появляются слабая мраморность и посветление по жилкам, — симптомы, характерные для Y-вируса картофеля.

Казахский вирус, как и обычный штамм в. м. т., не передается от больного растения здоровому с помощью тлей, он образует только местные некрозы на листьях *Nicotiana glutinosa*, *Datura stramonium*, сохраняется в сухих листьях более года и дает положительную реакцию с антисывороткой к в. м. т.

Казахский вирус в отличие от обычного в. м. т., инактивируется после 10-минутной обработки при 80°. Эти данные свидетельствуют также и о том, что в казахском вирусе нет и в качестве примеси обычного в. м. т., который при заражении соком, прогретым при 80°, табака или *Nicotiana glutinosa* должен был бы выявиться, чего на деле не происходило.

Следовательно, казахский вирус обладает рядом существенных свойств, характерных для обычного в. м. т., и в то же время устойчиво проявляет

свойства, характерные для ряда других вирусов, далеко отстоящих от в. м. т.

Как мы уже отмечали, казахский вирус, помимо кристаллических включений в протоплазме, образует также различного рода включения в ядре. Этим показателем мы пользовались как диагностическим признаком для того, чтобы проследить за всеми теми изменениями и превращениями, которые претерпевает этот своеобразный вирус в тканях различных видов растений при различных условиях опыта.

Помимо гексагональных кристаллов Ивановского, характерных для многих штаммов в. м. т., в тканях растений, пораженных казахским вирусом образуются следующие формы включений в протоплазме и в ядре.

1. В протоплазме длинные, тонкие или более плотные кристаллические (паракристаллические) нити, из которых образуются кольца, восьмерки и другие фигуры, сформировавшиеся из нитей в несколько раз превышающих длину клетки в которой они находятся. Ядро оказывается пронзенным отдельной короткой или в несколько раз превышающей диаметр ядра нитью или иглой. Часто ядро вытягивается вдоль этой нити и сильно деформируется.

2. В протоплазме образуются так называемые «щепочки», штрихованные вдоль, — вытянутые кристаллы с неровными концами, представляющие собой как бы слегка оплывшие пряди нитей. В ядре — сходные с этими прядями палочковидные кристаллы, но более короткие.

3. В ряде случаев в протоплазме клеток растений, содержащих нити или «щепки», были обнаружены короткие ветвистые нити, по внешнему виду сходные с бактериоидами клубеньковых бактерий.

4. В протоплазме имеются скопления мелких кристалликов, каждый из которых отдельности отдаленно напоминает кристалл Ивановского.

Нами обнаружено весьма своеобразное явление, названное окольцеванием ядра. При этом ядро оказывается обрамленным плотным кольцом, образованным нитевидным вирусным

Рис. 1. Посветление по жилкам, кольцеобразные поражения и пятна на листьях табака, зараженного казахским вирусом

включением. В этом случае ядро как бы натянуто на раму: кольцо с течением времени может вытянуться в виде ракетки, образовать восьмерку или иную фигуру, и ядро послушно изменяет свою форму, подчиняясь включению.

Диаметр окольцованного ядра в 2—3 раза превышает диаметр нормального ядра.

Как показали длительные прижизненные наблюдения, окольцованное ядро может постепенно превратиться в нормальное по виду или же в прозенное ядро.

С помощью разработанного нами приема длительных прижизненных наблюдений под микроскопом за волосками и прилегающей к ним тканью листьев молодых табачков, зараженных предварительно казахским вирусом, мы установили, что включения казахского вируса образуются и формируются в волосках постепенно, по направлению от основания волоска к головке. Ниже мы приводим, как пример, одно из таких наблюдений.

Волосок № 5, состоящий из 5 клеток, табака № 2, зараженного казахским вирусом в ноябре 1958 г. 3 XII 1958 г., включений нигде нет. 5 XII в первой клетке у основания волоска появилась тонкая короткая нит

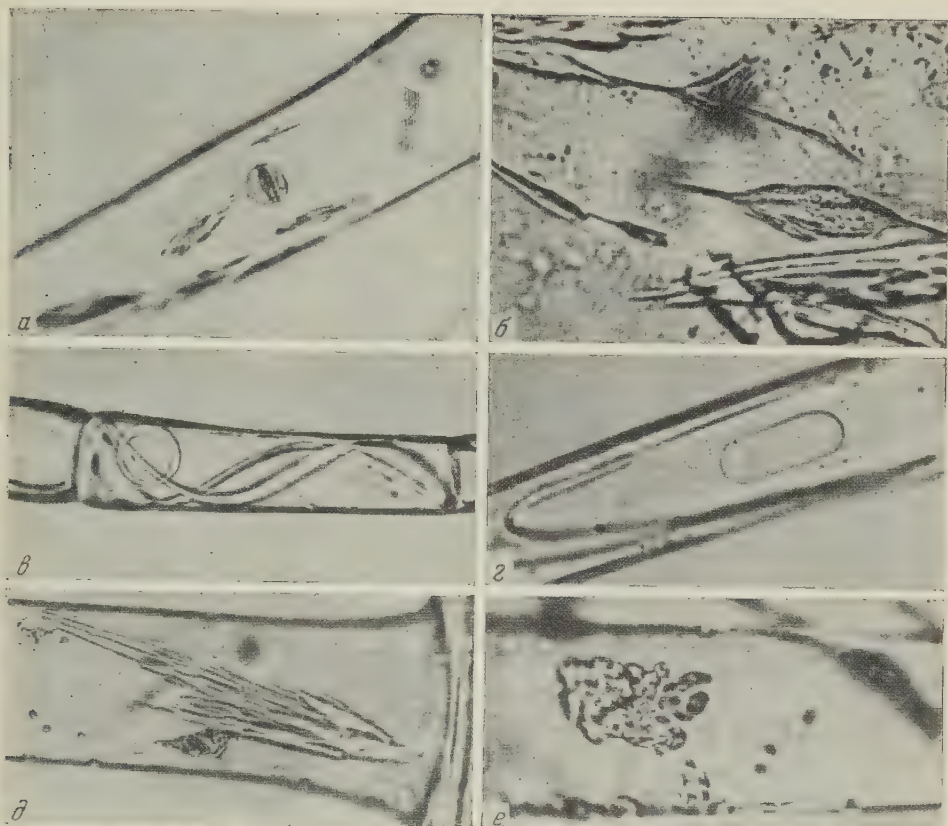


Рис. 2. Различные формы включений в протоплазме и ядре волосков табака, пораженного казахским вирусом. *а* — кристалл в ядре; *б* — ядро, пронзенное кристаллом; в протоплазме кристаллические включения в виде бактериоидов; *в* — нитевидные включения в протоплазме и округлое окольцованное ядро; *г* — то же, окольцованное ядро вытянуто; *д* — включение в протоплазме в виде щепки; *е* — скопления в протоплазме мелких кристаллов. Препараты не фиксированы, кроме *б* (2% трихлоруксусная сторона)

6 XII эта нить удлинилась в 2—3 раза и стала более плотной и широкой. Кроме того, появилась тонкая короткая нить в следующей от основания клетке. 7 XII в первой клетке образовались двойная петля во всю длину клетки и плотная длинная нить во второй клетке. Кроме того, появилась тонкая нить в третьей клетке. 9 XII четвертая клетка волоска все еще не содержала включений.

Следовательно, пяти дней в данном случае оказалось недостаточно, чтобы в эту клетку проникли и репродуцировались в соответствующем количестве вирусные частицы казахского вируса. Мы неоднократно наблюдали образование включений только в двух первых клетках у основания волоска, на протяжении 25—30-дневных наблюдений они не возникали в остальных клетках этого волоска, хотя все клетки его были живы и между ними, очевидно, происходил обмен веществ. Такое неравномерное распределение даже в пределах однородной ткани как в пространстве, так и во времени включений, а следовательно и вирусных частиц, мы могли наблюдать не только в волосках, но и в клетках эпидермиса.

Возникает вопрос, происходит ли репродукция казахского вируса за счет веществ ядра, или же ядро является только одним из центров формирования включения. Нами установлено, что нить, которая является продолжением внутриядерного включения, имеет резко выраженные тупые концы, а нити, возникающие целиком в протоплазме, всегда заканчиваются заостренными тонкими концами. Следовательно, хотя эти окончания образуются одновременно и в одной среде, структура их различна. По-видимому, в состав нити, исходящей из ядра, входят какие-то вещества ядра. Как показали наши исследования, вирусные нити, находящиеся в ядре, исходящие из ядра и обрамляющие его, дают отрицательную реакцию с реактивом Фельгена, как и нити, образованные в протоплазме.

Институт микробиологии
Академии наук СССР

Поступило
5 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Г о л ь д и н, Вирусные включения в растительной клетке, М., 1954. ² F. Holmes, *Phytopathology*, **40**, 1, 13 (1950). ³ R. Lister, J. Thresh, *Nature*, **175**, 1047 (1955). ⁴ W. Price, S. Fenne, *Phytopathology*, **41**, 12, 1091 (1951). ⁵ R. Stover, *Sci. Agric.*, **31**, 10, 424 (1951). ⁶ M. Woods, R. Eck, *Phytopathology*, **38**, 11 852 (1948).

Л. Л. РАЗУМОВА, Б. К. ЛЕМАЖИХИН, Л. А. ЛЕБЕДЕВ и В. С. ПЕНЬКИНА
**О РАЗЛИЧИЯХ, НАБЛЮДАЕМЫХ ПРИ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОМ
ИЗУЧЕНИИ КЕРАТИНА, ВХОДЯЩЕГО В СОСТАВ ПЕРЬЕВ ПТИЦ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 23 IV 1959)

Некоторые группы перьев птиц (маховые перья крыла, рулевые перья хвоста) выполняют, помимо покровной, опорную функцию при полете. В связи с этим различается макроструктура перьев, несущих только покровные функции, и перьев, выполняющих также и опорные функции. Не вполне одинаково также строение опорных перьев птиц, различающихся типом полета. Интересно выяснить, простираются ли эти различия и до молекулярных размеров, сказываются ли в этом случае на молекулярной структуре пера его рабочие функции.

Сравнение особенностей молекулярного строения может быть проведено рентгеновским дифракционным методом. Рентгенограммы кератина пера, полученные при достаточном разрешении (см. рис. 1), отличаются исключительной для фибриллярных белков четкостью и обилием рефлексов и могут дать большую, чем для других фибриллярных белков, информацию о молекулярной структуре вещества, входящего в состав пера.

В результате систематического рентгенографического обследования эпидермальных тканей животных Рудалл ⁽¹⁾ установил, что белок птичий кератин, обнаруженный первоначально в перьях птиц ⁽²⁾, входит в состав перьев, клювов, когтей птиц и чешуи, когтей и панциря пресмыкающихся. Молекулярная структура образцов отличается прежде всего ориентацией составляющих полипептидных цепей: так, в стержне пера птиц направление полипептидных цепей практически совпадает с направлением оси пера, а в чешуе змеи, например, цепи лежат в плоскости чешуйки, но уже без преимущественной ориентации в другом направлении. Им отмечены также различия в величине осевого макропериода, в наличии и интенсивности некоторых рефлексов рентгенограмм птиц и рептилий. При сравнении рентгенограмм разных участков пера Рудалл отмечает их сходство. Астбери и Белл ⁽³⁾ заметили разницу в рентгенограммах образцов с разных участков пера, однако рентгенограммы ими не были ни описаны, ни опубликованы. Причины различий в рентгенограммах птичьего кератина из разных источников не обсуждались с точки зрения особенностей молекулярной структуры этого белка.

Молекулярная структура птичьего кератина не вполне выяснена. Кримм и Шор ⁽⁴⁾ представляют конфигурацию его цепей в виде вытянутых спиралей диаметром 8 Å, с шагом витка 190 Å. В рентгенографических работах Кримма и Шора ⁽⁴⁾ и Бира ⁽⁵⁾ обсуждается геометрия трехмерной структуры вещества птичьего кератина, причем существенное внимание уделено роли макромолекулярных единиц, так называемых субъединиц структуры, наличие которых в птичьем кератине было показано ранее другими физико-химическими методами ^(6, 7).

Нами были получены некоторые сведения о зависимости строения птичьего кератина от аминокислотного состава, о роли S—S- и водородных связей в упаковке структур. Эти сведения также будут учтены при сравнении образцов перьев, для которых можно было ожидать различий в молекулярной структуре. Нами было проведено рентгенографическое изучение 3 серий

образцов*: различных участков первостепенного махового пера (длиной около 28 мм) серебристой чайки и махового пера индюшки; средних участков стержня разных перьев чайки; средних участков стержня маховых перьев разных птиц.

Рентгенограммы получены в рентгеновских камерах с коллиматором диаметром 0,1 мм (такой коллиматор позволяет выявлять тонкие детали дифракционной картины), с использованием рентгеновской микрофокусной трубки Института биофизики АН СССР, при падении рентгеновского луча перпендикулярно поверхности пера.

Наилучшие, наиболее четкие и богатые рефlekсами рентгенограммы, соответствующие наиболее упорядоченной структуре, можно получить от образцов среднего участка стержня махового пера некоторых птиц (например, серебристой чайки); при этом, обработка пера бензолом в течение 4 час. при 50° С еще повышает четкость рентгенограммы (ср. рис. 1 и рис. 2 а). Основные меридиональные рефlekсы рентгенограммы, отражающие периодичность структуры в направлении оси пера (т. е. в направлении белковых цепей), таковы: 23,5; 12; 10,5; 9,3; 6,2; 5,5; 4,9; 4,4; 3,1 Å; основные экваториальные рефlekсы, связанные с периодичностью в боковой упаковке — 34; 17; 11; 8,7; 4,7 Å. Поле рефlekсов диагональных — рефlekсов, наиболее чувствительных к воздействиям, — связывают с упаковкой субъединиц структуры⁽⁵⁾.

Рентгенограммы разных участков пера в различной степени отличаются от рентгенограммы образца с наилучшей структурой (рис. 2).

На рентгенограмме основания пера чайки (рис. 2а) значительно размыты по окружности меридиональные рефlekсы, что указывает на отклонение полипептидных цепей от направления вдоль оси пера. Заметную интенсивность имеют диффузные кольца 4,6 и 9,8 Å, соответствующие молекулярной упаковке отдельных полипептидных цепей, не имеющих преимущественной ориентации. Характерный экваториальный рефлекс птичьего кератина 34 Å, интенсивность которого на рентгенограммах образцов с наилучшей структурой соизмерима с интенсивностью меридионального рефlekса 24 Å, отсутствует. Рефлекс 34 Å можно сопоставить поперечнику субъединиц птичьего кератина, и отсутствие его на рентгенограммах свидетельствует о нарушении упаковки субъединиц в направлении, перпендикулярном оси структуры. О нарушении упаковки структурных единиц свидетельствует также отсутствие четких диагональных рефlekсов рентгенограммы.

Рентгенограмма основания пера и участков, непосредственно примыкающих к основанию, содержит также несколько узких колец, не принадлежащих к структуре птичьего кератина. После обработки образцов бензолом (как указано выше) эти кольца на рентгенограммах не наблюдаются.

На рентгенограммах участка стержня пера в 5 мм от основания (рис. 2б) рефlekсы 9,8 и 4,6 Å имеют уплотнения на экваторе, что указывает на появление преимущественной ориентации полипептидных цепей в направлении оси пера; виден рефлекс 34 Å, менее интенсивный, чем в образцах с упорядоченной структурой. Рефлекс 9,8 Å раздвоился в экваториальном направлении, что также соответствует улучшению боковой упаковки в структуре. Намечаются некоторые диагональные рефlekсы, очень слабые и размытые.

Участок стержня пера в 5 см от основания (рис. 2в) характеризуется дальнейшим улучшением упаковки структуры — на рентгенограмме появляются диагональные рефlekсы, соответствующие взаимной упаковке субъединиц. Рефlekсы 4,6 и 9,8 Å уже не имеют вида, характерного для молекуляр-

* Пользуемся случаем поблагодарить за помощь в подборе образцов сотрудников Зоологического музея Московского государственного университета прф. Н. А. Гладкова, А. М. Судилловскую, М. В. Васильеву; сотрудников Института морфологии животных проф. Г. С. Шестакову, Т. Л. Бородулину; сотрудников Московского зоопарка Р. И. Афонскую, М. П. Кагаеву.

ной упаковки отдельных полипептидных цепей, на пятне $9,8 \text{ \AA}$ появляется дифференциация и в вертикальном направлении. Наблюдаемое азимутальное размытие меридиональных и диагональных рефлексов связано неполной ориентацией в структуре в направлении оси.

Примерно на середине стержня пера совершенство структуры достигает наблюдаемого в природных образцах предела. Рентгенограммы показывают наибольшую четкость и многообразие рефлексов (рис. 2г). Участки стержня пера, расположенные выше середины, аналогичны по рентгенографической характеристике средней части стержня.

На рентгенограммах медуллы (рис. 2д) имеются изотропные интенсивные кольца с периодами $4,6$ и $9,8 \text{ \AA}$, указывающие на присутствие полипептидных цепей, не имеющих преимущественной ориентации; кроме того, видны очень слабые кольца с периодами 24 и 17 \AA , их присутствие указывает на наличие в образце небольших количеств мало упорядоченной фазы птичьего кератина.

Рентгенограмма бородки пера сходна с рентгенограммой участка стержня пера в 5 мм от основания. Нередко на рентгенограммах бородки пера обнаруживаются две оси текстуры, угол между осями — несколько градусов. Это связано с микроскопическим строением бородки пера. Различия молекулярной структуры, аналогичные описанным для пера чайки, замечены для разных участков махового пера индюшки; однако наилучшая структура пера индюшки несколько менее совершенна, чем в пере чайки, — во всяком случае, чуть меньше ориентация структуры в продольном направлении (больше азимутальное размытие меридиональных рефлексов). Проведенное сопоставление структуры разных участков пера показывает путь, по которому происходит улучшение структуры кератина пера, включающий от носительное увеличение упорядоченной фазы птичьего кератина, совершенствование упаковки.

Средние участки стержня покровных перьев чайки обнаружили менее совершенную структуру, чем средние участки стержня маховых перьев. Рентгенограммы пуха и мелких покровных перьев соответствуют рентгенограмме стержня махового пера у самого основания; рентгенограммы более крупных напоминают рентгенограмму участка стержня махового пера в 5 мм от основания (рис. 3 г). Ни для одного из покровных перьев не замечено более совершенной организации структуры.

При сравнении маховых перьев разных птиц были обнаружены меньшие отклонения от правильной структуры, чем при рассмотрении структурных характеристик образцов, взятых с разных участков пера и от разных перьев одной и той же птицы. Были получены рентгенограммы средних участков стержня маховых перьев серебристой чайки, дикого гуся, курицы, серого цапли, перепелки, филина, кондора, индюшки, белой куропатки, страуса африканского, нанду, эму. Наиболее совершенная структура отмечена для маховых перьев серебристой чайки, дикого гуся, курицы, наименее совершенная — для перьев страусов. Перья с крыльев страусов (африканского нанду, эму), отличающиеся и по размеру, и по форме, дают практически одинаковую рентгенограмму, такую же, как для крупных покровных перьев летающих птиц. На рис. 3 даны рентгенограммы средних участков стержня маховых перьев цапли, сороки, нанду, расположенные по степени ухудшения трехмерного порядка в структуре. Изменения сводятся к размытию диагональных рефлексов и рефлексов на дуге $9,8 \text{ \AA}$ и к азимутальной дезориентации рефлексов меридиональных, т. е. к некоторым нарушениям точности ориентации и упаковки структуры, в различной степени для перьев разных птиц. Тот факт, что структура «маховых» перьев (перьев с крыльев летающих птиц (страусов) такая же, как у покровных перьев, и представляет собой менее упорядоченную структуру, чем для маховых перьев, терпящих большие нагрузки при полете, указывает на связь молекулярной структуры пера с его функциями. Зависимости молекулярной структуры маховых перьев от типа полета птиц нами не замечено.

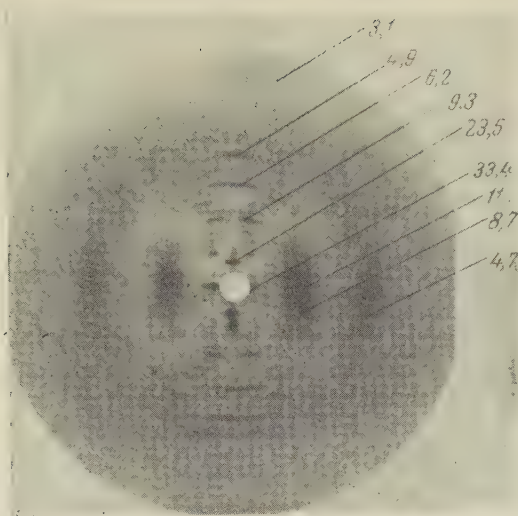


Рис. 1. Рентгенограмма среднего участка стержня махового пера серебристой чайки, обработанного 4 часа при 50°C в бензоле. Ось пера совпадает с вертикальной линией рентгенограммы. Стрелками отмечены характерные рефлексы кератина пера

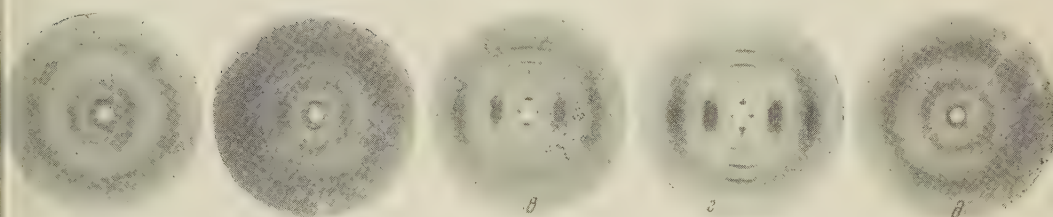


Рис. 2. Рентгенограммы различных участков махового пера серебристой чайки: *а* — основания пера, *б* — участка стержня пера в 5 мм от основания, *в* — участка стержня пера в 5 см от основания, *г* — участка стержня пера на середине его длины, *д* — медуллы

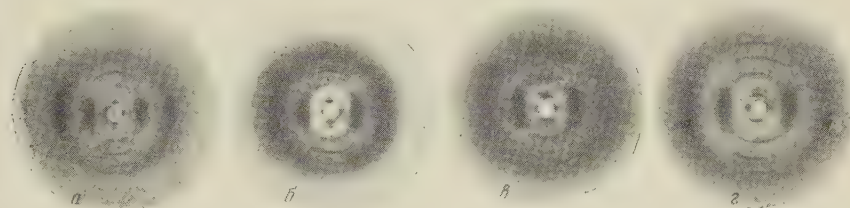


Рис. 3. Рентгенограммы средних участков стержня маховых перьев: *а* — цапли, *б* — сороки, *в* — страуса нанду и *г* — середины стержня крупного покровного пера серебристой чайки

Отклонения от наилучшей возможной структуры в той же степени, которая наблюдалась для некоторых покровных перьев и для перьев страусов, были обнаружены нами для обработанного бензолом образца среднего участка стержня махового пера серебристой чайки после действия на него 10% раствором цистеина при 50° в течение 3 дней, вымытого и высушенного. Для образца, обработанного цистеином, искажения появляются, очевидно, в результате присоединения цистеина по месту разрыва S — S-связей, приводящего к раздвижению соответствующих участков цепей. В перьях страусов и в покровных перьях летающих птиц раздвижение структурных единиц возможно как из-за присутствия остаточных количеств нерегулярной белковой фазы, так и из-за недостаточного связывания соседних полипептидных цепей S — S-связями.

Институт биологической физики
Академии наук СССР

Поступило
22 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ K. M. R u d a l l, Biochim. et biophys. Acta, 1, 549 (1947) ² T. C. M a r w i c k, J. Text. Sci., 3, 51 (1931). ³ W. T. A s t b u r y, O. Bell, Tab. Biol., 17, 90 (1939).
⁴ S. K r i m m, R. S h o r, J. Chem. Phys. 24, 922 (1956). ⁵ R. S. B e a r, H. J. R u g o, Ann. N. Y. Acad. Sci., 53, 627 ((1951). ⁶ W. H. W a r d, L. M. H i g h, H. P. L u n d - g r e e n, J. Polim. Res., 1, 22 (1946). ⁷ A. M. W o o d i n, Nature, 173, 823 (1954).

Л. С. ЦАРАПКИН

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЛУЧЕВЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ ХРОМОСОМ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 18 V 1959)

В предыдущих работах нами, совместно с Н. В. Лучником, было показано, что значительная доля первичных лучевых повреждений хромосом гороха представляет собой обратимые изменения, способные к спонтанному восстановлению и к реализации в разломы (^{1,2}). Там же было установлено, что цистеин, примененный после облучения сухих семян, ускоряет процесс восстановления. Просмотр литературы показывает, что обратимость цитогенетических лучевых поражений — явление широко распространенное. Многие авторы получали сходные данные, однако их результаты могли объясняться и иначе, в связи с методической неоднозначностью опытов. Упомянем, что уменьшение числа мутаций со временем типично не только для гороха и других высших растений (^{3,4}), но также для микроорганизмов (^{5,6}) и животных (⁷⁻⁹) и характерно для таких разнообразных генетических изменений, как доминантные летали (⁷), транслокации (⁸), рецессивные летали (⁹) и видимые мутации (¹⁰), проявляясь в опытах с разными видами излучений (¹¹). Это обстоятельство делает изучение эффекта восстановления особенно интересным. Наблюдаемый эффект можно объяснить тем, что потенциальные повреждения состоят во временном подавлении каталитической активности дискретных участков хромосомы, а реализация их в разломы происходит во время ауторепродукции хромосом, за несколько часов до начала видимого митоза (¹²).

Настоящее сообщение посвящено выяснению вопроса, насколько специфичным является влияние цистеина на скорость восстановления. Результаты анализа полученных данных дают также некоторую информацию о механизме изучаемого эффекта.

Опыты поставлены на горохе. Сухие семена облучали дозой 15000 γ-лучей Co^{60} . Через два-четыре дня семена замачивали в течение 4-6 час. в 0,01 М растворах разных веществ, а затем еще 18—20 час. в воде. Контроль намачивали в воде все 24 часа. Для сравнимости опытов друг с другом в каждом из них в одном из вариантов испытывался цистеин, подробно изученный раньше. Кончики корней фиксировали по Карну через 25, 34 и 40 час. после конца намачивания, и на ацетолакмоидных препаратах определяли митотическую активность и процент ненормальных анафаз. Семена намачивали и проращивали в темноте при температуре $24 \pm 1^\circ$.

Всего были поставлены две серии опытов. В I серии, наряду с цистеином, были исследованы другие аминокислоты сходного строения: цистин, аланин и серин; во II серии были взяты более разнообразные вещества: цистеин, хлористый натрий, этиловый спирт и уксуснокислый натрий. Как видно из табл. 1, в которой приведены в сжатой форме результаты обеих групп опытов, ни одно из примененных веществ не оказало существенного влияния на митотическую активность и все без исключения вещества реально снизили процент клеток с хромосомными абберациями.

Таблица 1

Влияние некоторых веществ на митотическую активность и процент ненормальных анафаз в разные сроки фиксации

Среда для намачивания	Время фиксации, час. после оконч. намачив.	Определение митотической активности			Определение ненормальных анафаз		
		общее число просчит. клеток	из них делящих- ся	процент делящихся	общее число просчит. анафаз	из них ненор- мальных	процент ненорм. анафаз
Опыты I серии							
Вода	25	4000	399	10,0±0,46	200	147	73,5±3,05
	34	4000	429	10,7±0,49	200	122	61,0±3,30
	40	4000	410	10,2±0,48	200	107	53,0±3,53
Цистеин	25	2000	265	13,3±0,75	100	36	36,0±4,39
	34	2000	270	13,5±0,76	100	25	25,0±4,30
	40	2000	224	11,2±0,71	100	24	24,0±4,27
Цистин	25	2000	251	12,6±0,75	100	44	44,0±4,97
	34	2000	193	9,7±0,66	100	28	28,0±4,49
	40	2000	222	11,1±0,70	100	13	13,0±3,36
Аланин	25	2000	195	9,8±0,67	100	27	27,0±4,37
	34	2000	223	11,2±0,71	100	37	37,0±4,83
	40	2000	249	12,5±0,74	100	26	26,0±4,38
Серин	25	2000	301	15,1±0,80	100	40	40,0±4,80
	34	2000	236	11,8±0,72	100	12	12,0±3,25
	40	2000	247	12,3±0,47	100	22	22,0±4,14

Опыты II серии

Вода	25	4000	391	$9,8 \pm 0,47$	200	170	$85,0 \pm 2,53$
	34	4000	367	$9,2 \pm 0,46$	200	151	$75,5 \pm 3,02$
	40	4000	305	$7,6 \pm 0,42$	200	134	$67,0 \pm 3,32$
Цистеин	25	3000	367	$12,2 \pm 0,60$	150	72	$48,0 \pm 4,07$
	34	3000	338	$11,3 \pm 0,58$	150	63	$42,0 \pm 0,03$
	40	3000	311	$10,4 \pm 0,56$	150	47	$31,4 \pm 3,80$
Хлористый натрий	25	3000	306	$10,2 \pm 0,55$	150	52	$34,7 \pm 3,88$
	34	2000	230	$11,5 \pm 0,72$	100	28	$28,0 \pm 4,49$
	40	2000	215	$10,3 \pm 0,68$	100	18	$18,0 \pm 3,84$
Этиловый спирт	25	1000	118	$11,8 \pm 1,02$	50	28	$56,0 \pm 7,01$
	34	2000	250	$12,5 \pm 0,74$	100	34	$34,0 \pm 4,36$
	40	2000	215	$10,5 \pm 0,47$	100	18	$18,0 \pm 3,84$
Уксусно- кислый натрий	25	2000	232	$11,6 \pm 0,72$	100	25	$25,0 \pm 3,33$
	34	2000	195	$9,8 \pm 0,67$	100	29	$29,0 \pm 4,54$
	40	2000	224	$11,2 \pm 0,71$	100	23	$23,0 \pm 4,21$

Таблица 2

Влияние некоторых веществ на разные типы ненормальностей митоза

Среда для намачивания	Общее число просчитан- ных анафаз	Число ненор- мальных анафаз		Число клеток с мостиками		Число клеток с фрагмен- тами		Число мостиков		Число фрагментов	
		абс.	%	абс.	%	абс.	%	всего	на 100 клеток	всего	на 100 клеток

Опыты I серии

Вода	600	376	$62,7 \pm 1,99$	163	27,2	305	50,9	278	56,4	720	120,0
Цистеин	300	85	$28,3 \pm 2,70$	38	12,7	67	22,3	58	19,3	157	52,4
Цистин	300	85	$28,3 \pm 2,70$	36	12,0	68	22,7	47	15,7	130	43,3
Аланин	300	90	$30,0 \pm 2,64$	34	11,3	77	25,7	50	16,7	167	55,7
Серия	300	74	$24,7 \pm 2,49$	38	12,7	51	17,0	61	20,3	106	35,3

Опыты II серии

Вода	600	455	$75,8 \pm 1,75$	215	35,9	382	63,6	320	53,3	802	133,9
Цистеин	450	182	$40,5 \pm 2,32$	89	19,8	146	32,5	151	33,6	360	80,0
Хлористый натрий	350	98	$28,0 \pm 2,40$	37	10,6	83	23,7	57	16,3	172	49,2
Этиловый спирт	250	86	$34,4 \pm 3,02$	37	14,8	65	26,0	62	24,8	135	54,0
Уксуснокис- лый натрий	300	77	$25,7 \pm 2,552$	36	12,0	59	19,7	59	19,7	134	44,7

В табл. 2 приведены для каждого вещества суммированные по трем срокам фиксации данные по более детальному анализу цитологических изменений. Эти результаты показывают, что все вещества снизили не только общее число пораженных клеток, но и число клеток с мостиками и фрагментами на клетку. Количественное сравнение разных веществ друг с другом показывает, что все они снизили эффект примерно в равной мере, хотя статистически достоверное отличие от цистеина дают хлористый натрий ($t=3,75$; $P=0,0001$) и уксуснокислый натрий ($t=4,33$; $P<0,00001$).

Для цистеина было показано ⁽²⁾, что его эффект в опытах по облучению сухих семян осуществляется за счет ускорения процесса восстановления, что выражается в большем наклоне кривой время — эффект. Там же было

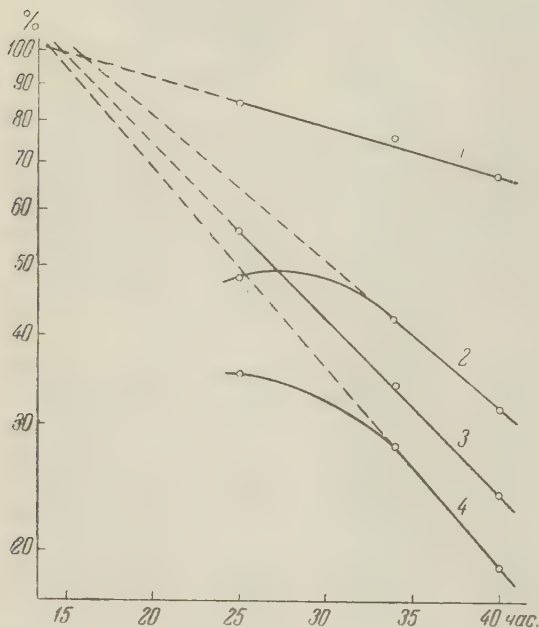


Рис. 1. Изменение во времени процента ненормальных анафаз при намачивании облученных семян гороха в растворах разных веществ. 1 — контроль; 2 — цистеин; 3 — этиловый спирт; 4 — хлористый натрий

показано, что восстановление следует экспоненциальной зависимости, т. е. зависимость время — эффект дает в полупологарифмическом масштабе прямую линию. Анализ результатов этой работы показывает, что наклон кривых повышается под действием всех испытанных веществ, но не все кривые выпрямляются. Наряду с прямыми линиями (цистин, этиловый спирт) были получены кривые с плато или с максимумом в ранних сроках фиксации (хлористый натрий, аланин, уксуснокислый натрий). Серин дал неправильный ход кривой. Цистеин, с которым был проведен ряд опытов, дал кривые всех типов. В качестве примера мы на рис. 1 приводим наряду с контрольной, три типичных опытных кривых. При этом следует обратить внимание на следующее обстоятельство. Все кривые, подобно изображенным на рис. 1

дают при экстраполяции (при криволинейной зависимости при экстраполяции с поздних сроков) пересечение с контрольной кривой почти в одной и той же точке — примерно за 6 час. до появления первых митозов. Из этого следует, что восстановление начинается примерно за 6 час. до начала первых видимых митозов, так как именно с этого времени кривые начинают расходиться.

Возникает вопрос — когда происходит восстановление? Уже имевшиеся данные о зависимости числа разломов от времени говорили о том, что вероятность восстановления возрастает с удлинением какого-то процесса ⁽²⁾. В работе Н. В. Лучника ⁽¹²⁾ было установлено, что реализация потенциальных повреждений в разломы происходит после некоторого события, происходящего примерно за 6 час. до начала митоза (отождествляемого с окончанием удвоения содержания ДНК). Наши данные показывают, что восстановление начинается также приблизительно за 6 час. до начала митоза и осуществляется тем полнее, чем больше времени проходит между этой «переломной точкой» и клеточным делением. Из этого можно сделать вывод, что хотя биохимические изменения, ответственные за ход процессов восстановления, происходят в первые часы намачивания

семян, о чем говорит необходимость воздействия веществ именно в это время ⁽¹⁾, но до упомянутой «переломной точки» не происходит ни восстановления потенциальных повреждений, ни их реализации в разломы. Естественно, что восстановление происходит до того времени, когда потенциальные повреждения реализуются в разломы. Поэтому весь ход событий представляется в следующем виде.

Под влиянием облучения возникают потенциальные повреждения. Воздействие в начале намачивания изменяет будущую вероятность их восстановления в то время, когда это восстановление будет происходить. До «критической точки», имеющей место за несколько часов до начала видимого митоза (когда заканчивается удвоение количества ДНК), не происходит ни реализации потенциальных повреждений, ни восстановления. После прохождения через эту точку начинается восстановление. Реализация же потенциальных повреждений в разломы происходит позже, во время возникновения дочерних хромосом. Поэтому чем больше времени пройдет между двумя событиями (предположительно между окончанием синтеза ДНК и редупликацией хромосом), тем меньше вероятность реализации потенциальных повреждений в разломы.

Результаты наших опытов находятся в соответствии с упомянутой в начале статьи гипотезой о природе потенциальных повреждений и механизме их реализации ⁽¹²⁾ и указывают конкретное время, когда осуществляется восстановление потенциальных повреждений. Кроме того, они показывают, что влияние химических веществ на скорость восстановления является довольно неспецифичным. Ответ на вопрос о конкретной природе биохимических процессов, определяющих судьбу потенциальных повреждений, мы надеемся получить в опытах, ведущихся в настоящее время.

Автор благодарит Н. В. Лучника за участие в описанных опытах и в их обсуждении, Н. В. Тимофеева-Ресовского — за обсуждение вопросов, затронутых в этой статье.

Институт биологии
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
13 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Лучник, Л. С. Царапкин, Цитология, **1**, 73 (1959). ² Н. В. Лучник, Л. С. Царапкин, ДАН, **124**, 213 (1959). ³ D. G. Catcheside, *Advances Genetics*, **2**, 271 (1948). ⁴ J. M. Thoday, *Brit. J. Radiol.*, **24**, 572, 622 (1951). ⁵ В. И. Корогодина, Биофизика, **3**, 703 (1958). ⁶ R. F. Kimball, N. Gaiher, S. M. Wilson, *Genetics*, **42**, 661 (1957). ⁷ W. K. Baker, E. S. von Halle, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **39**, 152 (1953). ⁸ K. Nordback, C. Auerbach, *Adv. in Radiobiology*, V. Intern. Conf. Radiobiol., 481 (1957). ⁹ K. G. Löning, *Hereditas*, **43**, 550, 564 (1957). ¹⁰ C. O. Doudney, F. C. Haas, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **44**, 390 (1958). ¹¹ R. F. Kimball, *Radiation Res.*, **9**, 138 (1958). ¹² Н. В. Лучник, ДАН (в печати).

Е. Л. ДОВЕДОВА и А. В. КОТЕЛЬНИКОВА
**РАЗДЕЛЕНИЕ АДЕНИЛАТКИНАЗЫ
И НУКЛЕОЗИДМОНОФОСФАТКИНАЗЫ ИЗ ВОДОРАСТВОРИМОЙ
ФРАКЦИИ ПЕЧЕНИ**

(Представлено академиком А. И. Опариным 5 V 1959)

При изучении энзимов, переносящих фосфат с нуклеозидтрифосфата на нуклеозидмонофосфаты, мы нашли ⁽¹⁾, что в водных экстрактах печени кроликов аденилаткиназа и нуклеозидмонофосфаткиназа (нумоки) представляет собой разные энзимы на основании их различного отношения к изменениям реакции среды и нагреванию.

В настоящем сообщении мы приводим данные о препаративном разделении этих энзимов. Разделение удалось достигнуть применением фракционирования водных растворов печени спиртом. Фракционирование сернокислым аммонием не дало положительных результатов. Фракционирование спиртом проводили следующим образом: печень кролика, голодавшего в течение суток, гомогенизировали на холоду с 2 объемами воды гомогенат центрифугировали, центрифугат фильтровали, фильтрат диализовали в течение суток вначале против водопроводной, затем против дистиллированной воды, осадок отбрасывали, фильтрат фракционировали спиртом. Спиртовые осадки растворяли в воде, вновь переосаждали спиртом при той же концентрации, высушивали в вакуум-эксикаторе в холодильнике и растворяли в определенном объеме воды.

В качестве субстратов применяли АТФ * и АМФ, очищенные на колонках с анионитами АВ-16 или АВ-17 ⁽²⁾ из продажного препарата АТФ УМФ — препарат, полученный из дрожжей и очищенный на колонке с АВ-16 ⁽³⁾, а также импортный препарат; ИМФ, ГМФ, УТФ — импортные продажные препараты; ИТФ — лабораторный препарат, любезно предоставленный В. З. Горкиным (Институт биологической и медицинской химии АМН СССР).

Реакцию нумоки исследовали главным образом с субстратами УМФ и АТФ.

Постановка опытов была такой же, как и в предыдущей работе ⁽¹⁾; о ходе реакции судили двумя методами — разделением продуктов реакции с помощью хроматографии на бумаге ⁽¹⁾ и на колонках со смолой Амберлайт IR-400 с последующим количественным спектрофотометрическим определением нуклеотидов (для инозиновых нуклеотидов при 250 мμ и для остальных — при 260 мμ).

Разделение спиртом в первой стадии работы проводили на три фракции: от 0 до 30% спирта; от 30 до 50%; от 50 до 70% **. В каждой фракции определяли активность обоих энзимов. Результаты характерных опытов представлены в табл. 1, разделение проведено при помощи хроматографии на бумаге.

* В статье приняты следующие сокращения: АТФ — аденозинтрифосфат; АМФ — аденозин-5'-фосфат; УМФ — уридин-5'-фосфат; УТФ — уридинтрифосфат; ГМФ — гуанозин-5'-фосфат; ИМФ — инозин-5'-фосфат; ИТФ — инозинтрифосфат.

** Далее эти фракции будут обозначены как фракция 0—30%, фракция 30—50%, фракция 50—70%.

Таблица 1

Активность аденилаткиназы и нумоки в экстракте печени при фракционировании спиртом (в процентах общей E_{260} каждой пробы)

Проба	Аденилаткиназа			Нумоки			
	АМФ	АДФ	АТФ	УМФ	УДФ	АДФ	АТФ
Контроль	37,5	8,5	54	39,5	13	10	37,5
Фракция 0—30%	26	42	32	41	13,5	8	37,5
Фракция 30—50%	35,5	17	47,5	8	50,5	32	9,5
Фракция 50—70%	42	7	51	38	17	7	38

Как видно из табл. 1, аденилаткиназа обнаруживается в основном во фракции 0—30%, а нумоки — во фракции 30—50%; фракция 50—70% не содержит ни того, ни другого энзима.

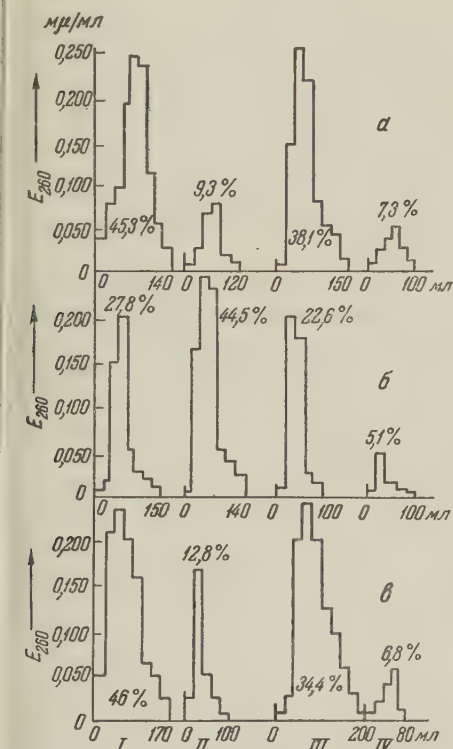


Рис. 1. Разделение продуктов реакции аденилаткиназы на колонке с Амберлайт IR-400 (Cl'), 250 меш, $1 \text{ см}^2 \times 2 \text{ см}$. а — контрольная проба, б — проба с фракцией 0—20% спирта, в — проба с фракцией 40—50% спирта. Цифры у пиков означают процент общей экстинкции при 260 мμ, элюированной из колонки. Элюирующие растворы: I — 0,002 N HCl (АМФ); II — 0,02 N NaCl в 0,01 N HCl (АДФ); III — 0,2 N NaCl в 0,01 N HCl (АТФ); IV — 1 N HCl (неидентифицированные нуклеотиды)

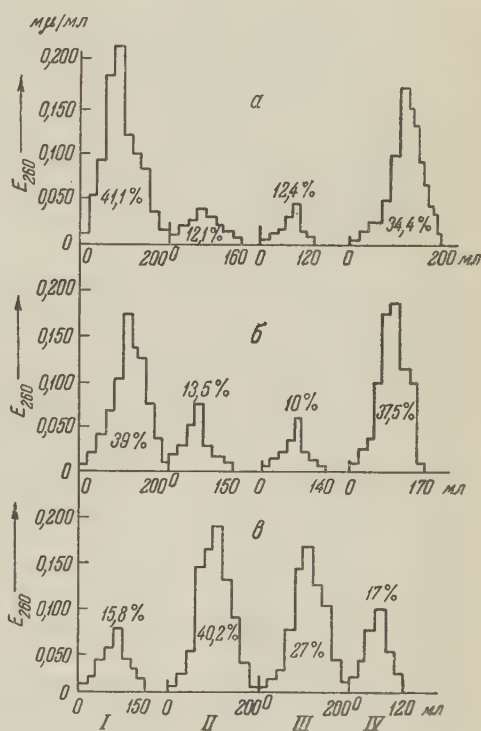


Рис. 2. Разделение продуктов реакции нумоки на колонке с Амберлайт IR-400 (Cl'), 250 меш, $1 \text{ см}^2 \times 2 \text{ см}$. Элюирующие растворы: I — 0,003 N HCl (УМФ); II — 0,02 N NaCl в 0,01 N HCl (АДФ); III — 0,1 N NaCl в 0,01 N HCl (УДФ); IV — 0,2 N NaCl в 0,01 N HCl (АТФ)

В первой серии опытов ферменты после фракционирования спиртом обрабатывались для освобождения от нуклеозидди- и трифосфатазной активности, как и в предыдущей работе (1), для аденилаткиназной реак-

ции при рН 2, а для реакции нумоки — нагреванием экстракта 2 мин. при 60° при рН 7. Проверка показала, что спиртовые фракции не обладали нуклеозидди- и трифосфатазной активностью, поэтому в последующих опытах спиртовые реакции употребляли без добавочной обработки.

В дальнейшем мы исследовали разделение аденилаткиназы и нумоки при более дробном фракционировании спиртом и на основании этих опытов пришли к выводу, что для аденилаткиназы целесообразнее брать фракцию от 0 до 20% спирта, а для нумоки — от 40 до 50%. В этих условиях достигается полное разделение энзимов практически без взаимного загрязнения. На рис. 1 представлен опыт по разделению продуктов реакции с указанными спиртовыми фракциями на колонке со смолой Амберлайт IR-400, а на рис. 2 аналогичный опыт для реакции нумоки.

Таблица 2

Реакция нумоки с субстратами ГМФ + АТФ и АМФ + УТФ
(в процентах общей E_{260} каждой пробы)

Проба	Субстрат ГМФ + АТФ				Субстрат АМФ + УТФ			
	ГМФ	ГДФ	АДФ	АТФ	АМФ	АДФ	УДФ	УТФ
Контроль	44	2,5	8,5	45	63	0,5	4,5	32
Фракция 0—20%	45	3	6	46	57	1	7,5	34,5
Фракция 40—50%	29	13	28	30	35	23,5	22	19,5

Рис. 1 показывает, что аденилаткиназная реакция идет с фракцией 0—20% и не идет с фракцией 40—50%. Напротив, реакция нумоки (рис. 2), ясно обнаруживается во фракции 40—50% и отсутствует во фракции 0—20%.

Мы исследовали реакцию нумоки с теми же спиртовыми фракциями также и с некоторыми другими субстратами, кроме пары УМФ и АТФ.

В табл. 2 приведены результаты опытов с субстратами ГМФ + АТФ и АМФ + УТФ.

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что как для первой пары субстратов, в которой вместо УМФ был взят ГМФ, так и для второй пары, в которой нуклеозидмонофосфатом служил АМФ, а нуклеозидтрифосфатом УТФ, были получены такие же результаты, какие мы получили с субстратами УМФ + АТФ: перенос фосфата происходил с фракцией 40—50% и не шел с фракцией 0—20%.

На рис. 3 представлен опыт, в котором активность нумоки во фракции 40—50% была исследована еще с одной парой субстратов, именно АМФ + ИТФ. Разделение продуктов реакции в этом опыте производилось при помощи хроматографии на бумаге.

Из рисунка видно, что и в этом случае обнаруживается положительная реакция нумоки, о чем свидетельствует уменьшение концентрации исходных субстратов по сравнению с контролем

и увеличение продуктов реакции АДФ и ИДФ (применяемый в этом опыте препарат ИТФ сам содержал значительное количество ИДФ).

Помимо приведенных опытов мы исследовали реакцию нумоки во фракции 40—50% с некоторыми парами субстратов, для которых реакция обнаружена не была. Эти опыты приведены в табл. 3. Продукты реакции разделялись хроматографией на бумаге.

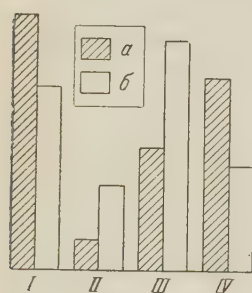


Рис. 3. Реакция нумоки во фракции 40—50% спирта с субстратами ИТФ + АМФ на основании определения продуктов реакции методом хроматографии на бумаге в системе изомасляная кислота— NH_3 —версен: а — контроль, б — опыт; I — АМФ, II — АДФ, III — ИДФ, IV — ИТФ

Исследование субстратной специфичности нумоки с фракцией, осаждаемой 40—50% спирта (в процентах общей E_{260} , или E_{250} , или $E_{260} + E_{250}$ каждой пробы)

№ опыта	Проба	Субстраты реакции					Продукты реакции		
		донаторы фосфата		акцепторы фосфата			ИДФ	УДФ	ГДФ
		ИТФ	УТФ	ИМФ	УМФ	ГМФ			
1	Контроль	45,5		45,5			9		
2	Фракция 40—50%	46		44,5			9,5		
3	Контроль		43,5		43,5			13	
3	Фракция 40—50%		40		46			14	
4	Контроль	46				45	6		3
4	Фракция 40—50%	47				45	4		4
	Контроль	40			40		10	10	
	Фракция 40—50%	36,5			43,5		7,5	12,5	

Из табл. 3 вытекает, что фракция 40—50% не катализирует реакцию переноса фосфата, если донатор и акцептор фосфата имеют одно и то же азотистое основание (опыты №№ 1 и 2), т. е. не обладает активностью ни инозилкиназы, ни уридилаткиназы. Если в качестве субстратов брали нуклеозидмонофосфат и нуклеозидтрифосфат с разными пуриновыми или пиримидиновыми основаниями, но ни один из нуклеотидов пары не являлся адениновым нуклеотидом (опыты №№ 3 и 4), то реакция нумоки также не шла. Напомним, что на рис. 3 приведен опыт, в котором реакция между ИТФ и АМФ была положительной.

На основании приведенных данных мы можем сделать следующие выводы. При фракционировании спиртом водного экстракта из печени кроликов удалось полностью разделить энзимы аденилаткиназу и нумоки. Аденилаткиназа содержится во фракции 0—20%, а нумоки во фракции 40—50% спирта. Разделение этих энзимов проведено впервые.

Аденилаткиназа водорастворимой фракции печени катализирует перенос фосфата лишь между адениновыми нуклеотидами.

Нумоки катализирует реакцию переноса фосфата с нуклеозидтрифосфата на нуклеозидмонофосфат, по-видимому со следующими требованиями по отношению к субстратам: 1) нуклеотиды каждой пары должны содержать разные основания; с нуклеотидами с одинаковыми основаниями, в том числе и с аденин-нуклеотидами, реакция не идет; 2) в каждой паре нуклеотидов один из нуклеотидов (донатор или акцептор фосфата) должен быть адениновым нуклеотидом.

Обязательное участие адениновых нуклеотидов для реакции нумоки показано для препаратов энзимов из почек свиньи⁽⁴⁾ и печени телят⁽⁵⁾; наши данные подтверждают эти выводы и в отношении водорастворимой нумоки из печени кролика.

Возможно также, что нумоки представляет собой не один фермент, а несколько ферментов с более узкой специфичностью; этот вопрос должен явиться предметом наших дальнейших исследований.

Лаборатория физиологической химии
Академии наук СССР

Поступило
26 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Котельникова, Е. Л. Доведова, ДАН, 123, 327 (1958).
² А. В. Котельникова, Е. Л. Доведова, В. В. Соломатина, Биохимия, 24, 215 (1959).
³ Е. Л. Доведова, Биохимия, 24, 414 (1959).
⁴ D. Gibson, P. Ayengar, D. Sanadi, Biochim. et biophys. Acta, 21, 86 (1956).
⁵ J. Strominger, L. Herpel, E. Maxwell, Arch. Biochem. and Biophys., 52, 488 (1954).

О. М. БОЧАРОВА-МЕССНЕР

ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ОТДЕЛОВ ПИЩЕВАРИТЕЛЬНОГО АППАРАТА ВРЕДНОЙ ЧЕРЕПАШКИ (EURYGASTER INTEGRICEPS PUT.)

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 22 V 1959)

Успешность применения метода морфо-функционального анализа при характеристике состояния организма ⁽¹⁾ в большой степени зависит от наших знаний функциональной специфики отдельных внутренних систем и составляющих их частей. Характерным показателем уровня интенсивности обмена веществ в организме является состояние пищеварительного аппарата, осуществляющего, наряду с нервной системой, непосредственную связь организма со средой. Строение пищеварительного аппарата у вредной черепашки описано Трухановым ⁽²⁾ и Вадждани ⁽³⁾ данных же о функциональном значении отделов почти нет. Только Федотовым ⁽⁴⁾ была отмечена гидрорегуляторная роль задней кишки, а Вадждани ⁽³⁾ установлено, что четвертый отдел средней кишки, как и у всех клопов-фитофагов, является симбиотическим органом.

Изучение изменений особенностей строения слюнных желез и кишечника при различном состоянии организма и в различные периоды жизни

Т а б л и ц а 1

Секреторная активность главной слюнной железы в различные периоды жизни клопов (процент выделяющих секрет клеток)

	Участок доли	Активный период	Пассивный период
Передняя доля	Трубки	25,0	20,0
	Резервуар	5,0	0,5
Задняя доля	Трубки	50,0	10,0
	Резервуар	5,0	0,3

клопов с привлечением эксперимента и гистохимических показателей позволило нам выяснить ряд функциональных особенностей отделов пищеварительного аппарата.

Клопы фиксировались в жидкостях Ценкера и Буэна, 10% раствором формалина, по Шабашу и абсолютным спиртом. Заливались объектами главным образом в парафин, черес спирты и метилбензоат, и только на жир — в желатину с последующей резкой на замораживающем микро-

тome. Срезы окрашивались гематоксилином Гейденгайна, по Маллори, азановым методом по Гейденгайну, суданом III с докраской ядер гематоксилином Эрлиха, фуксинсернистой кислоты, квасцовыми гематоксилином и кармином. При количественной характеристике секреторной активности определялся процент клеток, выделяющих секрет. Для каждого отдела проводилось не менее 50 подсчетов.

У вредной черепашки, как и у всех клопов-фитофагов, пищевой субстрат предынтестинально обрабатывается ферментами слюны. Слюна вырабатывается преимущественно в главной слюнной железе, причем, как видно из табл. 1, в период активного питания основная масса ее выделяется в трубках задней доли. В передней доле в период активного питания секрет выделяется менее интенсивно, однако активность его выделения здесь меньше связана с наличием или отсутствием питания, чем в задней доле. Поскольку секрет выделяемый передними и задними долями по своим физико-химическим свойствам различен (в передней доле — эритрофильная вязкая жидкость, в состав которой помимо белков входят тонкодиспергированные жиры; в задней доле ацидофилен, менее вязкий, липоидов не содержит), такая различная связь их функциональной актив-

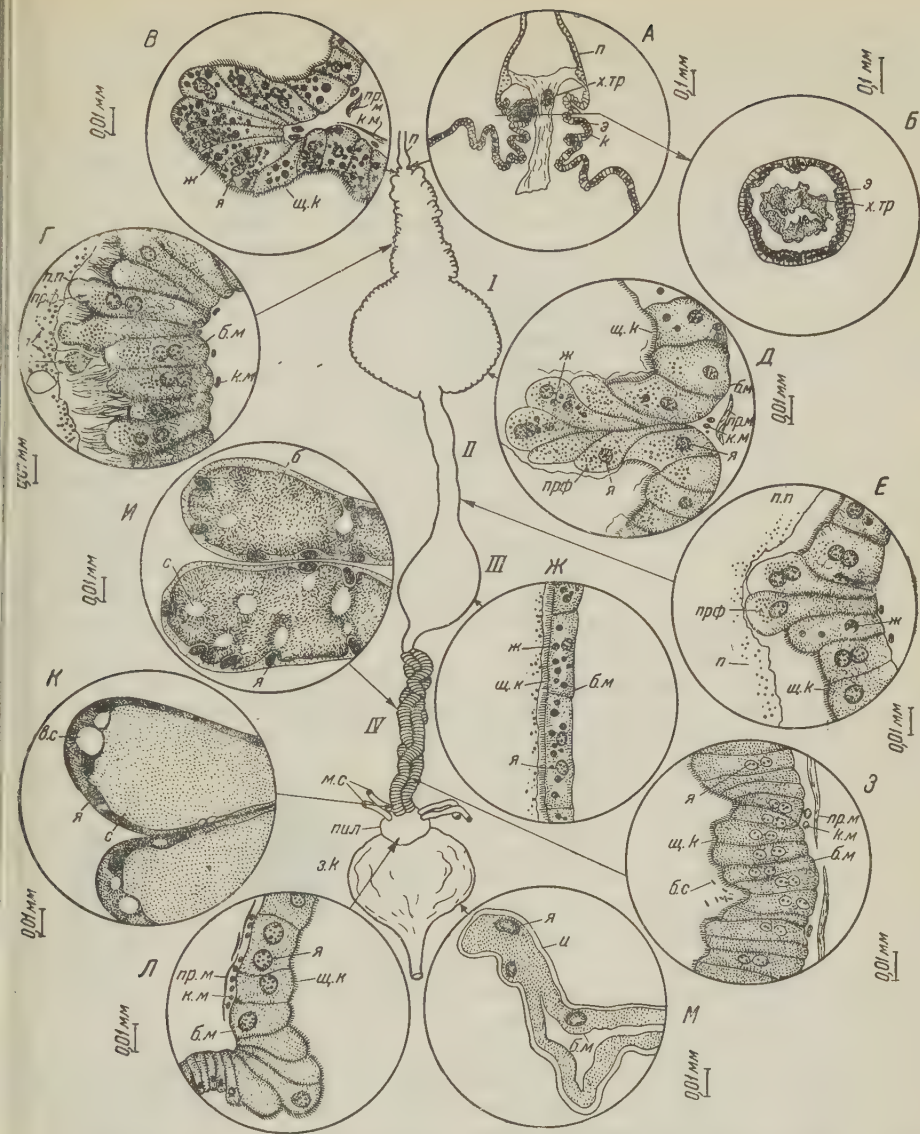


Рис. 1. Строение кишечника вредной черепашки А — задняя часть пищевода и передняя часть средней кишки со свисающей хитиновой трубкой; Б — поперечное сечение кардиальной части I отдела средней кишки; В — эпителий кардиальной части I отдела; Г — эпителий грудной части I отдела; Д — эпителий абдоминальной части I отдела; Е — эпителий II отдела; Ж — эпителий III отдела; З — эпителий осевой части IV отдела; И — крипты IV отдела с бактериями-симбионтами; К — крипты концевой части IV отдела с секретом; Л — эпителий пилоруса; М — эпителий задней кишки. п — пищевод, I, II, III, IV — отделы средней кишки, м. с. — мальпигиевые сосуды, пил — пилорус, а.к — задняя кишка, б.м — базальная мембрана, б.с — бактерии-симбионты, в.с — вакуоли секрета, ж — кир, и — интима, к — кардиальный отдел, к.м — кольцевые мышцы, н — пища, н.п — перитрофическая перепонка, пр.м — продольные мышцы, прф — профермент, с — секрет, х.тр — хитиновая трубка, щ.к — щеточная каемка, э — эпителий, я — ядра

ности с наличием или отсутствием питания представляет безусловный интерес. Учитывая, что в соединительном отделе и в выводных путях секрет окрашивается так же, как и в задней доле (по Маллори и азановым методом Гейденгайна в голубой цвет), мы считаем, что роль передней доли — подсобная, и секрет ее никогда не поступает в соединительный отдел без серьезных физико-химических изменений.

Смешанная с ферментами слюны, частично предынтестинально обработанная пищевая масса поступает в кишечник, причем из пищевода в среднюю кишку она проходит по узкой, играющей роль кардиального клапана, трубке со щелевидным просветом, которая образована выделяемой клетками пищевода интимой, свисающей примерно на 3,5 мм в среднюю кишку (рис. 1 А).

Т а б л и ц а 2

Секреторная активность и интенсивность всасывания продуктов гидролиза в разных отделах средней кишки

Отдел средней кишки	Выделяющие секрет клетки, %	Всасывающие клетки, %
I	52,0	8,0
II	24,0	30,0
III	7,0	73,0
IV	0,5	?
Пилорус	0	0

рий-симбионтов (⁵). То, что основным секретирующим отделом кишечника является I отдел средней кишки, согласуется с чисто биохимическими данными для других клопов (⁶⁻⁹).

Пищевая масса под воздействием пищеварительных ферментов гидролизуется, причем место действия ферментов не всегда совпадает с местом их выделения (⁷). У вредной черепашки процессы гидролиза завершаются только при продвижении пищевой массы в III отдел; с прекращением продвижения последней из I отдела — пища консервируется.

Всасывание продуктов гидролиза начинается отдельными клетками (табл. 2) в I отделе (рис. 1 Б—Г) и в основном сосредоточено в III, где преобладающая часть клеток — типично резорбционные (рис. 1 Е). В IV отделе средней кишки всасывание происходит только в осевой части отдела: в крипты, вопреки сложившемуся мнению, пищевая масса не заходит.

IV отдел средней кишки, хотя и является главным образом симбиотическим органом, бактерии-симбионты которого (рис. 1 З) обеспечивают нормальное течение многих процессов обмена веществ в организме, принимает непосредственное участие и в процессах пищеварения. Под воздействием бактерий-симбионтов в пищевой массе разрушается хлорофилл и другие пигменты, на что указывает сохранение типичной окраски пищевой массы, проходящей без изменений из III отдела осевой частью IV в пилорус и заднюю кишку в случаях явно патологического отсутствия в криптах бактерий. На участие IV отдела в пищеварении указывает и заметное уменьшение объема крипт и осевой части уже на 4—5 сутки голодания молодых клопов в период их подготовки к зимовке.

Кишечник вредной черепашки не только участвует в процессах пищеварения, но выполняет и ряд дополнительных функций.

В среднелишечном эпителии отлагаются резервные вещества — жир и гликоген. Жир, начиная со вторых суток после отрождения нимф 1-го возраста обнаруживается в первых трех отделах средней кишки, причем в основном в кардиальной части I (рис. 1 Б) и в III (рис. 1 Е) отделах.

Как четко видно из табл. 2, выделение секрета в средней кишке происходит в трех ее отделах: максимальная активность секреции в I отделе (в среднем 52% выделяющих секрет клеток) (рис. 1 Б—Г), меньше она во II (примерно 24%) (рис. 1 Д) и наименьшая в III отделе (рис. 1 Е). В осевой части IV отдела секретируют только единичные клетки (рис. 1 Ж), а секрет, выделяемый эпителием крипт (рис. 1 З), вряд ли принимает участие в процессах пищеварения, поскольку выделение его связано не с периодом питания, а с яйцекладкой, когда самки подготавливаются к передаче потомству бактери-

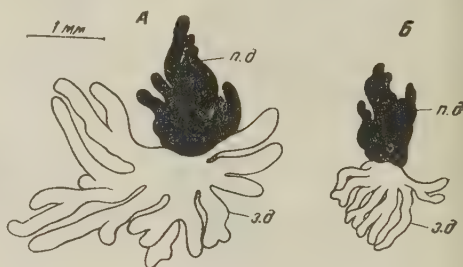


Рис. 2. Главная слюнная железа при разной ее функциональной активности. А — активная; Б — малоактивная, п.д. — передняя доля, з.д. — задняя доля

Жировые включения почти полностью исчезают из эпителия только после длительного (7—8 суток) голодания клопов в период их активной жизни. Гликоген локализуется в эпителии III отдела средней кишки и только в пассивный период жизни клопов. В эпителии II и III отделов отлагаются кристаллы мочевой кислоты, так что кишечник выполняет и экскреторную функцию.

Наконец, гидрорегуляторное значение имеет не только задняя кишка (4), но и I отдел средней кишки. Насасываемая с пищей капельножидкая вода и растворенные в ней соли удаляются непосредственно в гемолимфу сразу после поступления в I отдел всеми клетками эпителия, за исключением кардиальной части последнего. Уже через 10—15 мин. после завершения сосания, в период активного питания, при температуре среды 24—26° из пищевой массы удаляется вся насосанная вода, а количество гемолимфы резко возрастает. Избыток воды удаляется из гемолимфы в заднюю кишку, а последней — из организма.

У самок в период яйцекладки в задней части IV отдела выделяется несколько крипт (рис. 1 И), в просвете которых бактерии-симбионты отсутствуют, а вместо них накапливается выделяемый эпителиальными клетками секрет, окрашивающийся по Маллори в голубой цвет. Секрет этот, скорее всего, является средой, в которой инфекционные формы бактерий выделяются из организма.

Пищеварительный аппарат вредной черепашки не только обеспечивает нормальное течение пищеварительных процессов, но выполняет и ряд дополнительных функций. Кишечник является своеобразным гидрорегуляторным аппаратом, обеспечивающим пополнение дефицита воды и удаление из организма ее избытка. В эпителии отлагаются резервные вещества — жир и гликоген и, кроме того, конечный продукт обмена — мочевая кислота. В кишечнике располагаются бактерии-симбионты, участвующие не только в общих процессах обмена веществ, но и в собственно процессах пищеварения.

Рассмотрение функциональных особенностей отделов пищеварительного аппарата у вредной черепашки позволяет внести некоторые коррективы в метод морфо-функционального анализа ее состояния.

При характеристике состояния слюнных желез, как показателя готовности клопов к питанию, следует вместо сравнения их размеров и заполненности с показателями эталона, учитывать соотношение размеров передней и задней долей у данного объектива. У активных клопов размеры задней доли заметно больше передней, у малоактивных клопов величина передней и задней долей примерно одинаковы (табл. 1, рис. 2)

Учитывая, что основные процессы гидролиза пищевой массы и всасывания продуктов гидролиза происходят только при продвижении пищи из I отдела во II и, особенно, в III отдел средней кишки, приходим к выводу, что хорошее заполнение III отдела не является показателем хорошей упитанности клопов в период подготовки их к зимовке и во время зимовки, а, наоборот, указывает на еще продолжающееся активное пищеварение, на незавершенность консервации пищи или (на зимовке) на возобновление процессов пищеварения в связи с неблагоприятными условиями залегания клопов.

Институт морфологии животных
им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
27 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. М. Федотов. Прогнозы численности вредной черепашки. Изд. АН СССР, 1954. ² И. Ф. Труханов, Сборн. Вредная черепашка, 1, 1947. ³ S. V o d j d a n i, Ann. epiphit. path. végét., 5, 2 (1954). ⁴ Д. М. Федотов, Сборн. Вредная черепашка, 1, 1947. ⁵ W. R o s e n k r a n z, Zs. Morphol. und Ökol. Tiere, 36, № 2, 279 (1939). ⁶ A. J. G o o d c h i l d, Proc. Zool. Soc., 122, 543 (1952). ⁷ K. N. S a x e n a, J. Zool. Soc. India, 6, 2 (1954). ⁸ K. N. S a x e n a, Naturwissenschaften, 42, 20 (1955). ⁹ K. N. S a x e n a, Proc. Indian. Sci. Congr. Assoc. Session, H. 3, Agra, 1956.

Н. Н. КОЧЕТОВ

О СХОДСТВЕ СТРУКТУР, ВЫЯВЛЯЮЩЕМСЯ ПРИ СОПОСТАВЛЕНИИ ГИСТОГЕНЕЗА МИОКАРДА ЧЕЛОВЕКА И СТРОЕНИЯ СЕРДЦА В РЯДУ ПОЗВОНОЧНЫХ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 25 V 1959)

Некоторые исследователи обращали внимание на значительное сходство развивающегося миокарда млекопитающих и человека на определенных стадиях его становления с миокардом взрослых форм позвоночных (1-4). До сих пор, однако, этот вопрос остается не разработанным, хотя и представляет существенный интерес для эволюционной морфологии.

Автором были изучены обычными гистологическими методами сердца 17 эмбрионов и плодов человека и 15 детей в возрасте до 16 лет.

Миокард эмбрионов 7—8 недель представлен симпластом, в котором только начинается оформление трабекул и мышечных волокон. Миофибриллы большей частью гладкие. Капилляры, по-видимому, отсутствуют и питание стенки сердца осуществляется из его полости. Сарколемма и телофрагмы образуются в миокарде плодов в возрасте 2—3 мес. Так как в этом периоде соединительной ткани между волокнами еще нет, то надо полагать, что сарколемма представлена только мышечным веществом. Миофибриллы частично еще гладкие. Они располагаются по периферии мышечных волокон. Такое расположение их характерно для всего периода внутриутробного развития. За это время не увеличиваются размеры и форма волокон, диаметр их остается в пределах 8—10 μ . Ядра располагаются в центре.

После рождения постепенно увеличиваются размеры мышечных волокон, но быстрее меняется их форма. Уже к четвертому году делается больше волокон полигональной формы, чем круглых. Это обнаруживается на поперечных разрезах. Еще быстрее нарастает количество миофибрилл. К третьему году мышечные волокна имеют миофибриллы, располагающиеся в большом количестве не только на периферии, но и в центральных частях волокон.

Ядра мышечных волокон в течение внутриутробной жизни размножаются как митозами, так и амитозами. При этом часть митотических делений сопровождается образованием перегородок в мышечных волокнах и даже формированием тельца Флемминга. В сердце детей митозов наблюдать не удалось. По-видимому, митотическое деление ядер ко времени рождения полностью сменяется амитотическим. Образование перегородок в мышечных волокнах при митозах показывает на постепенное развитие симпластической структуры миокарда из клеточной, присущей миоэпикардальной пластинке. Пока симпластическое строение еще не закрепилось наблюдаются митозы с перегородками; далее этот признак постепенно исчезает.

В сердце плода 80 дней были обнаружены первые утолщенные телофрагмы (так называемые вставочные полоски). Появляясь сначала как незначительные и редкие утолщения обычных телофрагм, эти образования увеличиваются в размерах и числе постепенно.

Соединительнотканнные прослойки между мышечными волокнами развиваются медленно. В сердце плода 5 мес. их еще очень мало. К концу периода внутриутробного развития количество прослоек заметно возрастает. Процесс этот протекает сравнительно быстро. Уже к четвертому месяцу после рождения многие (но еще не все) мышечные волокна окружены соединительной тканью. В последующие годы, помимо того, что соединительной тканью оказываются окруженными волокна, значительно увеличивается количество ее в тех местах, где она уже была раньше. Соединительная ткань миокарда эмбрионов и плодов представлена аргирофильными волокнами. Лишь к концу внутриутробного периода развития в крупных прослойках и особенно вокруг сосудов начинают появляться коллагеновые пучки, а в стенках сосудов — встречаться эластические волокна.

Кровеносные сосуды в большем количестве имеются под эпикардом уже к концу третьего месяца внутриутробного развития. При этом многие из них располагаются перпендикулярно к поверхности. Возможно, что это отражает процесс врастания их в толщу стенки. Заметное нарастание количества кровеносных сосудов происходит во второй половине внутриутробной жизни, и особенно к концу ее.

При сопоставлении со сравнительногистологическими данными, которыми располагает автор (5-7), с большой отчетливостью выявляются черты сходства в строении миокарда в ряду позвоночных с миокардом человека на разных этапах его развития.

Так, у большинства низших позвоночных сердце не имеет сосудов и представлено губчатой массой, питание которой осуществляется изнутри. Это же присуще сердцу в первые месяцы внутриутробного развития. Сходство усугубляется еще и тем, что в процессе развития происходит утолщение стенки сердца, главным образом за счет наружного, компактного, слоя, при одновременном формировании внутри трабекул. Миокард высших позвоночных, как известно, отличается от такового низших лучшей развитостью компактного слоя.

У всех низших позвоночных, рептилий и отчасти у птиц миофибриллы сравнительно мало и располагаются они на периферии мышечных волокон. Большее по сравнению с низшими позвоночными количество миофибрилл у высших объясняется наличием, помимо периферических столбиков, также и столбиков, располагающихся ближе к центру, вплоть до образования радиальных. По расположению и количеству миофибрилл миокард эмбрионов и плодов человека очень похож на миокард низших позвоночных.

Утолщенные телофрагмы в сердце плодов человека как по размерам, так и по количеству чрезвычайно сходны с таковыми у тех низших позвоночных, у которых они встречаются.

Сарколемма мышечных волокон сердца низших позвоночных очень тонкая и образована за счет поверхностного слоя вещества мышечных волокон. У птиц и млекопитающих она утолщается за счет включения в ее состав элементов соединительнотканного происхождения. Развитие сарколеммы мышечных волокон сердца характеризуется тем, что сначала она образуется за счет поверхностного слоя мышечных волокон, а позже в ее образовании принимает участие врастающая соединительная ткань.

Соединительнотканнные прослойки сердца низших позвоночных развиты слабо, они не отделяют друг от друга всех мышечных волокон и представлены преимущественно аргирофильными волокнами. Лишь у высших позвоночных, птиц и главным образом млекопитающих в соединительнотканнных прослойках появляются хорошо развитые коллагеновые и эластические волокна. Увеличиваются и количество прослоек и их толщина. В результате каждое мышечное волокно оказывается окруженным соединительной тканью. Эти признаки характеризуют соединительнотканнные прослойки развивающегося сердца на разных этапах.

У большинства низших позвоночных в миокарде отсутствуют крове-

носные сосуды или же они располагаются только под эпикардом. Васкуляризация миокарда происходит снаружи, из субэпикардальных слоев компактного слоя. Лучше всего она выражена у птиц и млекопитающих. По мере развития сердца человека можно наблюдать образование и прорастание внутрь его сосудов со стороны эпикарда.

По всем указанным признакам миокард различных позвоночных, начиная от круглоротых и кончая млекопитающими, имеет очень много общего в строении с миокардом человека на разных стадиях его развития. Таким образом, при сопоставлении структур, выявляющихся при развитии миокарда у человека, со структурами, характерными для сердечной мышцы в ряду позвоночных, выявляется ряд признаков, по которым, по-видимому, можно судить о развитии миокарда в процессе филогенеза. Среди описанных признаков можно выделить тканевые и органые, относящиеся к взаимоотношению разных тканей. К первым надо отнести расположение и количество миофибрилл, строение и количество утолщенных телофрагментов, строение и выраженность сарколеммы (последнее при сравнении с низшими позвоночными). Ко вторым относятся расположение и взаимоотношение мышечных волокон, строение и расположение соединительнотканых прослоек, количество и расположение кровеносных сосудов, строение и выраженность сарколеммы (последнее при сравнении с высшими позвоночными). Таким образом, факты говорят о возможности тканевой рекапитуляции при развитии сердца.

Поступило
20 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Weismann, Arch. f. Anat., Physiol. u. wiss. Med., 41 (1861). ² F. Martens, Ann. sci. natur. Zool., 19, № 5/6, 191 (1904). ³ Е. М. Шляхтин, Туркестанск. мед. журн., 2, № 3—6, 145 (1923). ⁴ Н. Н. Кочетов, Журн. общ. биол., 10, № 2, 35 (1949). ⁵ Н. Н. Кочетов, ДАН, 58, № 1, 115 (1947). ⁶ Н. Н. Кочетов, ДАН, 59, № 8, 1485 (1948). ⁷ Н. Н. Кочетов, ДАН, 67, № 6, 1113 (1949).

Л. П. ЛАТАШ

О ПРОИСХОЖДЕНИИ МЕДЛЕННЫХ КОЛЕБАНИЙ ПОТЕНЦИАЛА В РИТМЕ ДЫХАНИЯ («ДЫХАТЕЛЬНЫХ» ВОЛН) В СПИННОМ МОЗГУ

(Представлено академиком И. С. Бериташивили 30 III 1959)

Анализ происхождения медленных «дыхательных» волн в спинном мозгу (основная характеристика фоновой электрической активности его грудного отдела) наталкивается на значительные методические трудности, так как акт внешнего дыхания складывается из двух компонентов, двух процессов, развивающихся параллельно и имеющих практически одинаковое течение во времени: иннервационного процесса дыхания и механического процесса, вызванного сокращениями дыхательных мышц. Каждый из этих компонентов может электрографически регистрироваться в виде медленных колебаний потенциала: первый — вследствие возникновения местных процессов возбуждения в спинальных нейронах в ответ на приход залпа импульсов из дыхательного центра; второй — вследствие механических смещений отводящих электродов, колебаний межэлектродного сопротивления.

Приведенными выше обстоятельствами в известной степени можно объяснить отсутствие единого мнения о происхождении «дыхательных» волн в центральной нервной системе. Имеются факты, свидетельствующие в пользу биоэлектрической, нервной, природы этих волн. Сюда относятся данные о медленных колебаниях потенциала в бульбарном дыхательном центре^(1,2), о медленных «дыхательных» волнах в головном мозгу⁽³⁻⁷⁾, о медленных электротонических потенциалах передних корешков диафрагмальных межреберных нервов, возникающих в ритме дыхания^(8, 9). Последние данные являются единственным указанием в литературе о существовании в спинном мозгу медленных нейронных процессов в ритме дыхания. Имеются также данные о возможности ненервного, чаще механического, происхождения «дыхательных» волн в головном мозгу.⁽¹⁰⁾

В связи со всем изложенным выше экспериментальный анализ в наших опытах был направлен на разведение, путем разнонаправленных влияний, указанных двух компонентов (биоэлектрического и механического), составляющих в совокупности акт дыхания. Показателем, вероятно, более связанным с нервным, биоэлектрическим компонентом, считались медленные колебания потенциала, отводимые от спинного мозга. Показателем механического компонента акта дыхания в ряде опытов служили медленные колебания потенциала, отводимые от боковой поверхности грудной клетки, в других (большинстве) — специально регистрируемая пневмограмма. Опыты были поставлены на 30 кроликах.

Методика экспериментов подробно описана нами ранее⁽¹¹⁾. Отведение биопотенциалов от спинного мозга производилось с помощью игольчатых электродов — как униполярное, с активным электродом, введенным на уровне 10—11-го грудных сегментов спинного мозга путем пункции позвоночного канала, так и биполярное — от обнаженного мозга.

1 серия опытов была проведена без полного выключения дыхательной моторики и представила ряд фактов в пользу наличия биоэлектрического компонента «дыхательных» волн в спинном мозгу.

При помощи жесткой фиксации позвоночника животного удалось добиться значительной его иммобилизации (отсутствие видимых глазом смещений), при этом не отмечалось какого-либо снижения амплитуды «дыхательных» волн в спинном мозгу. Обнажение спинного мозга приводило к увеличению

амплитуды «дыхательных» волн. Подобный эффект в отношении биоэлектрических процессов давно известен и объясняется снятием шунтирующего действия окружающих тканей.

Одновременно можно было отметить (более четко, чем при пункционном отведении) типичную структуру «дыхательной» волны с разрядом быстрых колебаний потенциала на восходящем колене или на вершине медленной волны, начинающимся после начала волны и отражающим импульсацию дыхательных мотонейронов (рис. 2а). Такое временное соотношение медленной волны с разрядом быстрых колебаний свидетельствует в пользу биоэлектрического происхождения феномена.

Если при отведении биопотенциалов от обнаженного спинного мозга у животного с иммобилизированным позвоночником изменять величину межэлектродного расстояния (измеряемого несколькими миллиметрами) то амплитуда регистрируемых «дыхательных» волн меняется в прямой зависимости от этой величины. В травмированном участке спинного мозга подобная зависимость не выявлялась. Трактовка этого явления с позиций признания лишь механической природы «дыхательных» волн затруднительна, тогда как признание наличия биоэлектрического компонента вводит в область обычных для электрофизиологии представлений.

Важные данные в пользу справедливости такой оценки медленных «дыхательных» волн в грудном отделе спинного мозга были получены в опытах с постепенно нарастающей кураризацией животного*. В этих опытах можно было ожидать наступления момента, когда механический и биоэлектрический компоненты будут существенно расходиться, так как механика дыхания будет редуцироваться, тогда как деятельность нервного аппарата дыхания будет даже усиливаться. Действительно, в указанных опытах удалось наблюдать резкое уменьшение амплитуды дыхательных движений грудной клетки; сами движения расстраивались, в то время как амплитуда медленных «дыхательных» волн в спинном мозгу даже несколько возрастала. При этом в отведении от мышц боковой поверхности грудной клетки появлялись сгруппированные разряды быстрых волн, не соотносящиеся сколько-нибудь постоянно с фазой медленных волн явно механического происхождения, улавливаемых в этом отведении, но точно соответствующие фазе подъема и вершины медленной «дыхательной» волны, регистрируемой в электроспинальной программе (рис. 1).

Таким образом, результаты I серии опытов представили в поддержку мнения о наличии биоэлектрического компонента «дыхательных» волн ряд доказательств, в том числе — и весьма веские. Однако, строго говоря, полученные доказательства носили характер скорее косвенных аргументов в пользу этой точки зрения. Поэтому решающее значение имела серия опытов, результат которых можно было расценивать как прямое доказательство наличия медленных биоэлектрических «дыхательных» волн в спинном мозгу, ибо в этих опытах механика дыхания полностью устранялась.

Эксперименты этой, II, серии производились следующим образом. Животному вводилась доза курареподобного препарата (диплацин), заведомо достаточная для развития полного паралича всей произвольной мускулатуры, в том числе и дыхательной. Когда выявлялись расстройства дыхательной моторики, животное переводилось на искусственное дыхание, которое поддерживалось до наступления полного эффекта кураризации. Отсутствие механики дыхания по прекращении искусственного дыхания подтверждалось параллельно регистрируемой пневмограммой. Нервный аппарат дыхания в этих условиях некоторое время еще функционировал (до истощения его вследствие аноксии). До перевода на искусственное дыхание влияние кураризации проявлялось в уменьшении амплитуды дыхательных движений (на пневмограмме) и некотором увеличении ампл

* Применялся курареподобный препарат «К» (кондельфин) в дозах 1—2 мл 5% раствора (средний вес кролика около 2 кг) внутримышечно.

уды «дыхательных» волн в электроэнцефалограмме, т. е. эффект был сходен с результатами опытов с кураризацией, описанными выше. После выключения искусственного дыхания в спинном мозгу появлялись медленные ритмические колебания потенциала (рис. 2а, б), синхронные в соседних участках мозга, которые сперва нарастали по амплитуде (иногда одновременно уменьшаясь по длительности), а затем убывали до полного исчезно-

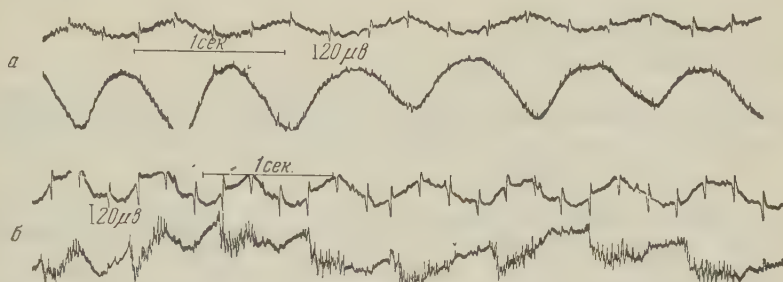


Рис. 1. Влияние постепенно нарастающей кураризации на медленные «дыхательные» колебания потенциала в спинном мозгу и на сходный феномен, заведомо отражающий механические процессы дыхания. а — до кураризации, б — во время кураризации. На каждом кадре порядок осциллограмм (сверху вниз): пункционное отведение потенциалов спинного мозга от 11-го грудного сегмента, отведение потенциалов боковой поверхности грудной клетки

вения. В некоторых опытах наблюдалось повторное появление групп таких колебаний потенциала, что весьма напоминало явление периодического дыхания типа Чейн-Стокса (рис. 2 в). Если возобновление искусственного дыхания производилось до наступления истощения дыхательного центра, то последующая остановка дыхания приводила к повторению описанных выше явлений. Это наблюдалось как при отведении от обнаженного спинного мозга, так и при пункционном отведении.

Результаты опытов этой серии дают основание считать, что наблюдавшиеся после остановки искусственного дыхания медленные колебания потенциала в спинном мозгу отражают деятельность нервного аппарата дыхания, ибо динамика этих колебаний потенциала соответствовала тому, что можно было ожидать от поведения дыхательного центра в условиях внезапной деафферентации дыхательного аппарата, с развитием нарастающей аноксии. Таким образом, полученные факты дали прямое доказательство существования медленных «дыхательных» колебаний потенциала, непосредственно отражающих деятельность нервного аппарата дыхания.

Могло быть, однако, выдвинуто возражение, что этот вывод справедлив только для тех особых условий, в которых проводился эксперимент, и не может быть распространен на происхождение «дыхательных» волн, регистрировавшихся вне этих условий. Против такого допущения свидетельствуют результаты опытов I серии, где особенно доказательными являются данные о соотношении разрядов импульсов в дыхательных мышцах с фазой «дыхательной» волны в спинном мозгу при нарастающей кураризации. Кроме того, данные, полученные при изучении динамики «дыхательных» волн в спинном мозгу в связи с изменениями функционального состояния последнего, помимо самостоятельного интереса, имеют значение еще одного важного доказательства биоэлектрической природы этих волн.

Так, в фазе нарастающей кураризации, но еще до перевода животного на искусственное дыхание, в участке грудного отдела спинного мозга, травмированном при его обнажении (при пункционном отведении это явление не наблюдалось), отмечалась трансформация дыхательного ритма в более медленный, но кратный дыхательному, что соответствовало закономерностям течения парабактериального процесса, раскрытым в школе Введенского—Ухтомского. Сходные явления функционального обособления па-

тологически измененных групп спинальных дыхательных нейронов описывались неоднократно (¹²⁻¹⁴).

В качестве другого проявления зависимости динамики «дыхательных» волн от функционального состояния нейронных систем спинного мозга следует указать на появление медленных «дыхательных» колебаний потенциала в пояснично-крестцовом отделе спинного мозга в условиях неглубокого

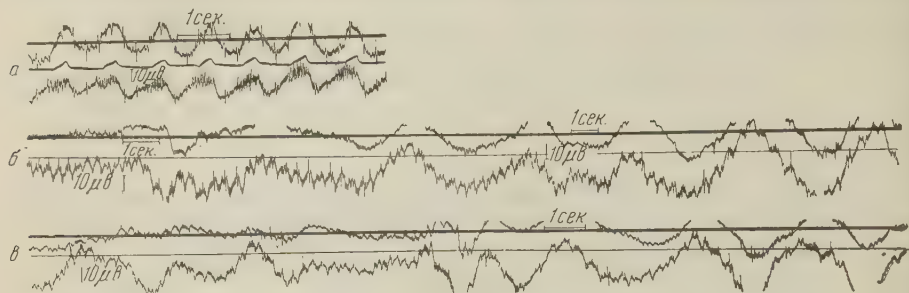


Рис. 2. Медленные «дыхательные» волны в грудном отделе спинного мозга при полном выключении дыхательной моторики кураризацией. а — исходный фон, б — после остановки искусственного дыхания на фоне полной кураризации, в — после повторной остановки искусственного дыхания на фоне полной кураризации. Порядок осциллограмм на каждом кадре (сверху вниз): отметка времени, отведение потенциалов от 9—10-го грудных сегментов (спинной мозг обнажен), пневмограмма, отведение потенциалов от 11—12 грудных сегментов

кого наркоза или легкой кураризации животного, что может быть расценено как своеобразное электрографическое выражение известного феномена Орбели—Кунстман.

Все экспериментальные данные, полученные в связи с анализом медленных «дыхательных» волн в грудном отделе спинного мозга, дают основание отвергнуть объяснение их физико-химическими сдвигами в зоне расположения отводящих электродов, так же как и дыхательными колебаниями артериального тонуса (волнами Траубе—Геринга). Ни одно из этих толкований не может объяснить всей совокупности наблюдавшихся нами фактов, которые, напротив, хорошо объясняются при признании наличия соответствующего биоэлектрического процесса.

На основании приведенных данных можно, поэтому, считать доказанным наличие биоэлектрического компонента медленных «дыхательных» волн в спинном мозгу, отражающего, очевидно, развитие синхронизированных местных процессов в нейронах дыхательного аппарата, возникающих в ответ на поступление синхронизированного залпа импульсов из дыхательного центра.

Группа члена-корреспондента АН СССР
Н. И. Гращенкова при Отделении биологических наук
Академии наук СССР

Поступило
29 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Сеченов, В кн. И. М. Сеченов, И. П. Павлов, Н. Е. Введенский, Физиология нервной системы, 3, кн. 1, 1952, стр. 124.
- ² E. D. Adrian, F. J. S. Buysendijk, J. Physiol., 71, 121 (1931).
- ³ М. Н. Ливанов, К. Л. Поляков, Изв. АН СССР, сер. биол., 3, 286 (1945).
- ⁴ М. Н. Ливанов, В. М. Ананьев, Физиол. журн. СССР, 41, 4, 461 (1955).
- ⁵ Т. А. Королькова-Тр. Инст. высш. нерв. деят. АН СССР, сер. физиол., 2, 181 (1956).
- ⁶ Г. Я. Хволлес, Л. А. Новикова, Бюлл. эксп. биол. и мед., 26, 7, 23 (1948).
- ⁷ Т. С. Наумова, Физиол. журн. СССР, 42, 4, 361 (1956).
- ⁸ R. Gesell, J. Hunter, R. Lillie-Am. J. physiol., 159, 1, 15 (1949).
- ⁹ A. S. Dontas, R. Gesell, Arch. internat. Physiol. et Biochim., 63, 3, 305 (1955).
- ¹⁰ А. И. Ройтбак, С. Н. Хечинашвили, Бюлл. эксп. биол. и мед., 33, 3, 8 (1952).
- ¹¹ Л. П. Латаш, Бюлл. эксп. биол. и мед., 9, 43 (1958).
- ¹² Е. Л. Голубева, Физиол. журн. СССР, 41, 3, 373 (1955).
- ¹³ В. А. Еренков, Физиол. журн. СССР, 43, 3, 213 (1957).
- ¹⁴ П. Д. Олефиренко, Физиол. журн. СССР, 23, 1, 14 (1937).

А. В. ПОГОСОВА

ВЛИЯНИЕ ГИПОТЕРМИИ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ В ОРГАНИЗМЕ

(Представлено академиком А. В. Палладиным 20 V 1959)

Гипотермия, как особое состояние организма, связана с изменением функции различных систем. Известно, что при гипотермии меняется функция эндокринной системы (в частности, функции надпочечников, щитовидной железы), изменяется функция нервной системы. Все это влечет за собой изменение в обменных процессах. Нами было установлено, что при медикаментозном смене минеральный обмен организма меняется в зависимости от функционального состояния центральной нервной системы (^{1,2}). Это давало возможность предполагать, что у животных в состоянии гипотермии имеет место изменения минерального обмена. Основания для изложенного предположения дают также (^{3,4}).

Настоящая работа имеет целью выяснить влияние гипотермии на содержание и распределение калия в органах и тканях и выявить возможную зависимость этого процесса от регуляторных механизмов целостного организма.

При изучении изменений минерального обмена в состоянии гипотермии мы определяли у кроликов количество калия в сыворотке крови, в мышечной ткани и в ткани сердечной мышцы, а также исследовали распределение калия в различных органах у кроликов методом изотопных индикаторов с применением радиоизотопа калия (K^{42}). Определение содержания калия в сыворотке крови, а также в ткани скелетной и сердечной мышцы проводилось на флуоресцентном фотометре (⁵) с предварительным озолением ткани сердца и мышцы в концентрированной азотной кислоте. В эксперименте было три группы животных: 1-я группа — кролики, подвергшиеся гипотермии и действию наркотических веществ; 2-я группа — кролики в состоянии наркоза, но без охлаждения (эта группа кроликов бралась для того, чтобы дифференцировать возможное влияние применяемых наркотических веществ на содержание и распределение калия в организме); 3-я группа — контрольные животные, не подвергавшиеся действию никаких агентов — ни химических, ни холодовых.

Кролики 1-й группы, подвергавшиеся гипотермии, предварительно получали комплекс химических, ганглиоблокирующих средств (атропин, уреглан, аминазин, пары эфира) (⁶). Наркотизированные животные укладывались в мелко колотый лед или обкладывались снегом.

За 1,5 часа пребывания в ледяной ванне ректальная температура у подопытных животных снижалась от нормальной до 23—24°. Кролики извлекались из льда, и у одной части животных на флуоресцентном фотометре определялось содержание калия в сыворотке крови, сердечной мышце и скелетной мышце, а у других — перераспределение радиоактивного калия.

Для определения на флуоресцентном фотометре готовились следующие образцы*: 1. Сыворотка крови (в разведении 0,5—10 см³). 2. Сердечная мышца. Из левого желудочка вырезался кусочек сер-

* Приносим искреннюю благодарность В. С. Сальманович (Институт терапии АМН СССР) за оказанную помощь в проведении этого раздела работы.

дечной мышцы, и навеска в 100 мг озолась в 0,3 см³ концентрированной азотной кислоты, затем пробу количественно переносили в мерную колбу на 25 см³ и доводили водой до метки. Определение велось в 6—8 см исследуемого раствора. 3. Скелетная мышца. 100-миллиграммовые навески бедренной мышцы озолались и разводились так же, как

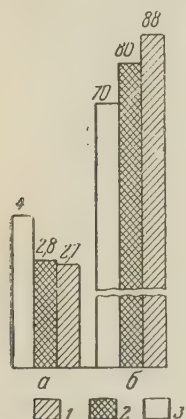


Рис. 1. Влияние гипотермии и наркоза на содержание калия. Данные представлены в процентах по отношению к контролю, принятому за 100; в сыворотке (а) и сердечной мышце (б). 1 — гипотермия, 2 — наркоз, 3 — контроль (каждая цифра является средней из 8—9 определений 2 параллельных проб ($\pm 6\%$))

ческий раствор хлористого калия, содержащего радиоизотоп калия K^{42} из расчета радиоактивности 1000 имп/мин·г.

Через 1,5—2 часа после введения K^{42} контрольные и подопытные кролики забивались декаптацией, из них быстро извлекались различные органы, которые размельчались до гомогенной кашицы. Радиоактивность определялась в 200 мг сырой кашицы органа счетчиком для γ -излучения (АММ-4).

Как видно из рис.3, во время гипотермии имело место усиленное проникновение калия из кровотока в ряд внутренних органов: печень, надпочечники, селезенку, почки и особенно в ткань сердечной мышцы. Так же усиливалось проникновение радиоактивного калия в те же ткани у наркотизированных кроликов без охлаждения, но это усиление было менее значительным, чем при гипотермии.

При исследовании спинного мозга кроликов в состоянии гипотермии и в состоянии наркоза наблюдались неоднозначные результаты: при гипотермии проникновение калия из кровотока в спинной мозг замедлялось, а при наркозе этот процесс несколько усиливается. В скелетной мышце кроликов в состоянии гипотермии и в скелетной мышце наркотизированных кроликов имело место замедление проникнове

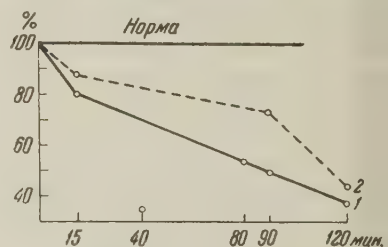


Рис. 2. Изменение содержания калия в сыворотке крови у кроликов в зависимости от продолжительности гипотермии. 1 — гипотермия, 2 — наркоз

ния калия по сравнению с контрольной группой животных. Таким образом, при сравнении данных по определению количественного содержания калия в ткани сердечной мышцы и по перераспределению радиоизотопа калия в сердечной мышце во время гипотермии и во время наркоза можно отметить однозначные изменения: усиленное проникновение K^{42} из кровотока в ткань сердечной мышцы в состоянии гипотермии и в состоянии наркоза сопровождалось непосредственным увеличением количества калия в сердечной мышце. В состоянии гипотермии и в состоянии наркоза усиливалось проникновение K^{42} из кровотока в печень, надпочечники, почки и селезенку, однако это усиление было менее значительным, чем проникновение радиоизотопа калия в ткань сердечной мышцы в этих же состояниях.

В скелетную мышцу кроликов во время гипотермии и во время наркоза поступало меньшее количество K^{42} , чем у контрольных животных.

Наблюдаемое изменение в перераспределении калия при гипотермии, по-видимому, сопряжено с изменением функционального состояния регуляторных механизмов, так как аналогичные изменения наблюдались в состоянии наркоза и при медикаментозном сне ⁽²⁾. Повышенное содержание калия в сердце во время гипотермии, согласно литературным данным о деполяризующем действии иона калия на сердечную мышцу ^(7,8), возможно, обуславливает замедление ритмических сокращений сердца в состоянии гипотермии.

Институт хирургии им. А. В. Вишневского
Академии медицинских наук СССР

Поступило
14 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Н. Фотеева, А. В. Фридман, А. С. Коникова, *Вопр. мед. хим.*, **1**, в. 6, 408 (1955). ² А. В. Погосова, *ДАН*, **107**, № 2, 343 (1956). ³ J. Deiga, A. Benitte, S. Richard, *C. R. Soc. Biol.*, **148**, 23, 2012 (1954). ⁴ C. Kai, Nielson *Acta Med. Scand.*, **148**, 50, 40 (1954). ⁵ P. M. Hald, *Methods in med. Research*, **4**, 1951, p. 79. ⁶ В. И. Никулин, *Эксперим. хирургия*, № 1, 55 (1957), ⁷ И. Келдр-Степанова, *Диссертация*, М., 1949. ⁸ R. Kyle, Ch. Kirby, *Arch. Surg.*, **74**, 1, 136 (1957).

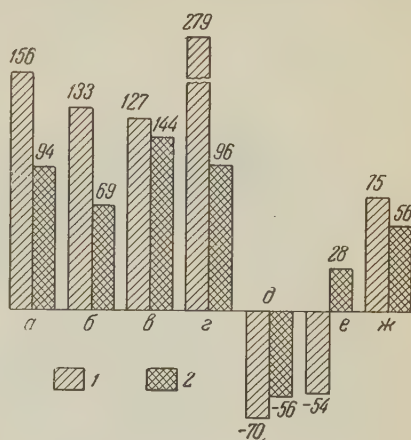


Рис. 3. Переход калия из кровотока в различные органы кроликов при гипотермии (1) и наркозе (2) — содержание K^{42} в органах: а — печень, б — почка, в — надпочечник, г — сердце, д — мышцы, е — спинной мозг, ж — селезенка (в процентах; каждая цифра — среднее из 12 определений).

Г. М. ИГНАТЬЕВА

СЕКРЕЦИЯ ФЕРМЕНТА ВЫЛУПЛЕНИЯ В ЭКСПЛАНТАТАХ ЖЕЛЕЗЫ ВЫЛУПЛЕНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ ОСЕТРОВЫХ РЫБ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 26 III 1959)

Фермент вылупления у зародышей осетровых рыб выделяется многоклеточной железой: ^(1,4) энтодермального происхождения ⁽²⁻⁵⁾, иннервируемой концевыми веточками небных ветвей VII пары нервов ⁽⁶⁾. Секреция фермента находится под контролем некоторых внешних факторов (движение воды, изменение степени ее аэрации, толчки, испытываемые зародышем), влияющих главным образом через усиление подвижности зародыша ^(1,7). Для понимания механизма действия этих факторов и роли нервной системы в процессе секреции фермента важно выяснить, как будут идти процессы накопления и выделения фермента вне организма, без связи железы с нервной системой и без влияния указанных выше факторов.

С этой целью были поставлены опыты с эксплантацией желез вылупления или их зачатков. Опыты проводились на икре белуги (*Huso huso* (L.)), осетра (*Acipenser güldenstadti colchicus* v. Marti) и севрюги (*Acipenser stellatus* Pall.), полученной в производственных условиях на рыбоводном пункте Аздорьбвода в хут. Рогожкино и в Рогожкинском рыбхозе с помощью гипофизарных инъекций и инкубировавшейся в аппаратах системы Ющенко.

Под бинокулярной лупой глазным ножиком в стерильном растворе Гольцфретера с добавлением антисептика сульфодиазина (0,02%) вырезали железу вылупления или ее зачаток и затем переносили в свежий раствор Гольцфретера, обычно разведенный на $\frac{1}{3}$. Контрольные зародыши из тех же партий икры (в оболочках и вынутые из оболочек) жили в воде, так как целые зародыши плохо переносят пребывание в соленом растворе. На активность фермента вылупления среда, в которой он растворен (вода или раствор Гольцфретера), не влияет, что проверено экспериментально.

В I серии опытов удаляли зачаток железы вылупления у зародышей на стадиях 25—28 по Детлаф и Гинзбург ⁽²⁾, т. е. до начала выработки в нем секрета, содержащего фермент вылупления, и через некоторый срок проверяли наличие фермента в эксплантатах. Для этого брали эксплантаты (у белуги 20, а у осетра 25), растирали их в ступке, добавляли всегда одинаковый объем воды (2,5 мл) и определяли ферментативную активность полученного раствора (методику см. ⁽¹⁾), выражая ее в условных единицах. Было поставлено 8 опытов на икре белуги и осетра.

Во II серии опытов удаляли железу вылупления на стадиях 30—33, на которых в ней уже накапливается фермент вылупления, но выделение его не началось. Когда контрольные зародыши приближались к стадии выклева, эксплантаты помещали в чашку с 2,5 мл раствора Гольцфретера (по 20 у белуги, 25 у осетра и 30 у севрюги) и спустя некоторое время, после вылупления контрольных зародышей, проверяли наличие фермента в жидкости, где жили эксплантаты, а в части опытов, кроме того, и в самих эксплантатах. Было поставлено 8 опытов на икре белуги, осетра и севрюги.

В обеих сериях проводили соответствующие определения ферментативной активности в контроле.

Параллельно с экспериментами в большинстве опытов экплантаты и контрольных зародышей фиксировали в жидкости Буэна для гистологического исследования, которое имеет особенно важное значение для II серии опытов, так как недостаточно обнаружить фермент вылупления в жидкости, где жили экплантаты, чтобы считать установленным факт выделения



Рис. 2. Участок железы вылупления зародыша осетра: А—на стадии операции (стадия 31); Б—в момент объединения зародышей для выделения фермента в воду (стадии 34, 34+); В—в момент испытания активности фермента. з.с.—«голубой» секрет; к.с.—«красный» секрет; ж—желток, з—вакуоли, к.п.с.—клетки подстилающего слоя эпителия, э.к.—энтодермальные клетки железы вылупления. Увел. 1000 ×

ими секрета: фермент вылупления мог попасть в среду в результате частичного распада железистой ткани экплантатов, который не всегда замечен при наружном осмотре их под лупой.

I серия. На стадиях 25—28 зачаток железы располагается впереди мозга и отделен от него пространством, заполненным мезенхимными клетками (рис. 1 А). Поэтому зачаток можно удалить не повреждая мозга. Как правило, полностью удалить его не удастся (рис. 1 Б), так как на этих стадиях еще не весь материал зачатка обособлен от кишки, из передней части которой он формируется. Обычно с зачатком железы отделяли часть обонятельной плакиды и окружающего его покровного эпителия. Вначале экплантат бывает плоским; затем края его стягиваются, раневая поверхность эпителизируется, и он становится более или менее округлым.

Спустя некоторое время после операции, когда контрольные зародыши достигали 32—35 стадии, определяли активность фермента в экплантатах и железах вылупления контрольных зародышей. Оказалось, что во всех опытах экплантаты обладали ферментативной активностью. Активность фермента в экплантатах была несколько ниже, чем в железах контрольных зародышей (на 17—32%). Это, по-видимому, связано с меньшим объемом железистой ткани в экплантате, вследствие неполного удаления за-

чатка железы, а также с некоторым отставанием эксплантатов от контрольных зародышей по темпу развития, так как на препаратах видно, что накопление секрета в эксплантатах идет медленней, чем в контроле. Однако гистологические картины в общем сходны с теми, какие наблюдаются у нормальных зародышей. Отставание, вероятно, связано с тем, что целые зародыши в силу своей подвижности могут лучше использовать кислород, имеющийся в среде.

II серия. В 6 из 8 опытов этой серии, а также в 1 опыте из I серии, в котором эксплантаты жили до вылупления контрольных зародышей, и в котором определяли также активность раствора, где они находились, было отмечено наличие фермента в окружающей эксплантаты среде. Наиболее очевидные доказательства того, что этот фермент появился в ней в результате секреторной деятельности эксплантатов, а не вследствие их



Рис. 3. Участок эксплантированной железы вылупления: А — в момент объединения; Б — в момент испытания активности фермента; б.м — базальная мембрана. Остальные обозначения как на рис. 2. Увел. 1000 X

распада, дал опыт № 9 (на икре осетра), в котором испытывалась только активность среды, а сами эксплантаты были зафиксированы. На препаратах никаких признаков распада эксплантатов не обнаружено, поэтому можно быть вполне уверенным, что в данном случае произошла секреция фермента эксплантатами. Активность выделенного ими ферментами была в 4 раза ниже активности фермента, выделенного контрольными зародышами, вылупившимися из оболочек, но представляла довольно значительную величину (выше 1 условной единицы). В этом опыте материал фиксировали многократно: в момент операции, перед помещением в чашку для выделения фермента в окружающую среду и перед испытанием активности. Поэтому на препаратах можно проследить постепенное накопление и выделение секрета в эксплантированных железах и у контрольных зародышей.

У контрольных зародышей на стадии операции (стадия 31) в клетках железы вылупления видны капли секрета, окрашивающиеся при азановом методе в серо-голубой цвет (рис. 2 А). Через сутки, перед помещением в одну чашку (стадия 34, 34+), в апикальных концах клеток железы вылупления имеются большие скопления гранул секрета, которые тем же методом окрашиваются в оранжево-красный цвет (рис 2Б, 4А). Еще через 1,5 суток, после вылупления зародышей из оболочек, на препаратах небольшие скопления секрета можно обнаружить лишь в отдельных клетках (рис. 2В, 4В), он почти весь выделился.

В эксплантатах, зафиксированных перед объединением в одной чашке остальных предназначенных для опыта эксплантатов, также появляются скопления оранжево-красных гранул секрета (рис. 3А, 4Б), но

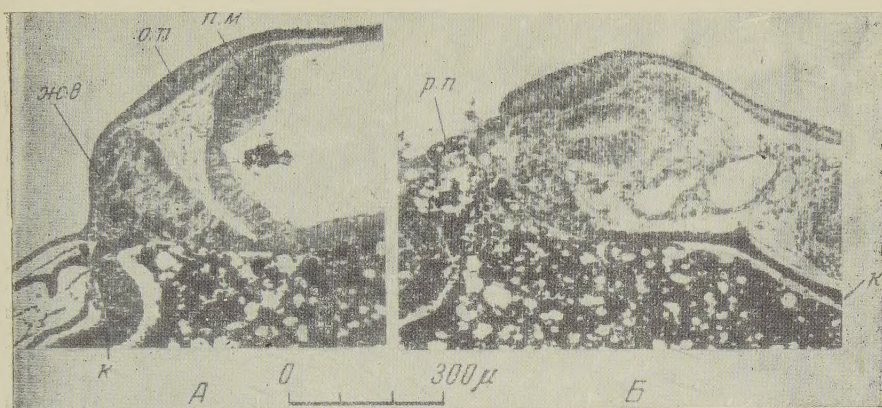


Рис. 1. Зародыши белуги на 28 стадии. Сагиттальный срез через голову: А — до операции, Б — после операции. ж.в — зачаток железы вылупления, о.п — обонятельная плакода, п.м — передний мозг, р.п — раневая поверхность на месте удаленного зачатка железы вылупления, к — кишка. Микрофото, увел. 70 ×

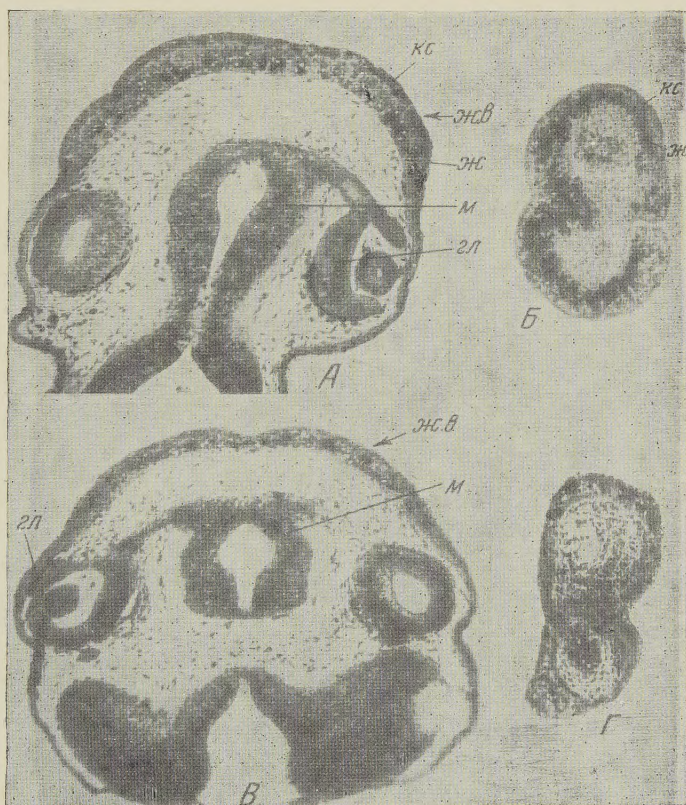


Рис. 4. Железа вылупления контрольного зародыша и экплантат: А, Б — поперечный срез через голову контрольного зародыша: А — в момент объединения; Б — в момент испытания активности. Б, Г — срез через экплантат: Б — в момент объединения, Г — в момент испытания активности. м — мозг, гл — глаза, ж.в — железа вылупления. Остальные обозначения, как на предыдущих рисунках. Микрофото, увел. 70 ×

ни меньше по размерам, т. е. процесс накопления секрета в эксплантатах идет несколько медленней. Однако к моменту испытания активности, когда у контрольных зародышей фермент почти полностью выделился, железистые клетки эксплантата буквально забиты скоплениями секрета (рис. 3Б, 4Г), более мощными, чем это бывает в норме у зародышей при максимальной активности фермента в железе вылупления перед выклевом (рис. с рис 2Б, 4А). Другими словами, когда у контрольных зародышей уже произошло выделение секрета, накопление его в эксплантатах продолжается и идет интенсивнее, чем выделение. При этом по форме ядер железистых клеток, развитию базальной мембраны, количеству вакуолей в форме клеток подстилающего слоя эпителия можно видеть, что эксплантаты продвинулись в своей дифференцировке дальше, чем железы вылупления контрольных зародышей того же возраста. Наблюдаемые на препаратах картины объясняют приведенные выше результаты испытаний активности фермента в этом опыте.

Результаты остальных опытов, в которых был обнаружен фермент вылупления в среде, менее достоверны. В 3 опытах не было гистологического контроля, потому что испытывалась активность не только среды, но и самих эксплантатов, а запасных эксплантатов для фиксаций не было. В 3 других опытах гистологическое исследование запасных эксплантатов или частично взятых из опыта показало начало распада в отдельных эксплантатах. Правда, участки бесструктурной массы, окрашивающейся новым методом в синий цвет, очень незначительны по величине, и вряд ли распадом можно объяснить достаточно высокую активность фермента в испытуемых жидкостях. По-видимому, и в этих опытах мы имеем дело, хотя бы отчасти, с истинной секрецией фермента экспантированными железами.

В 6 опытах кроме испытания активности фермента в среде определяли активность фермента в эксплантатах. При этом суммарная активность выработанного ими фермента (выделенного в среду и оставшегося в эксплантатах) была в некоторых случаях такой же, как и в контроле. Это говорит о том, что при эксплантации желез вылупления процесс накопления фермента может идти так же полно, как и у целых зародышей. В этом отношении результаты II серии подтверждают и дополняют результаты I серии опытов.

Таким образом, данные настоящей работы показывают следующее: 1) в условиях изоляции из организма может начаться и идти достаточно интенсивно выработка фермента в железах вылупления; 2) в этих условиях, без связи с нервной системой, возможно частичное выделение фермента экспантированными железами в окружающую среду. Следовательно, факторы, под контролем которых в норме происходит выделение фермента вылупления, не вызывают этот процесс, а лишь стимулируют его. Их действие осуществляется на фоне активности самой железы, достигшей соответствующего физиологического состояния, необходимого для начала секреции.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
24 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Зотин, Строение, свойства и значение яйцевых оболочек зародышей осетровых и лососевых рыб, Канд. диссертация, М., 1953. ² Т. А. Детлаф, А. С. Гинзбург, Зародышевое развитие осетровых рыб, М., 1954. ³ Н. Л. Гербильский, Второе совещание эмбриологов СССР, Тез. докл. М., 1957. ⁴ Г. И. Игнатьева, ДАН, 114, № 4 (1957). ⁵ А. М. Завадский, Тр. Общ. естеств. Казанск. унив., 44, в. 1 (1911). ⁶ Н. И. Драгомиров, Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова АН СССР, в. 10 (1953). ⁷ Г. М. Игнатьева, ДАН, 109, № 6 (1956).

